

R. Kragler

Frankfurt a. M. 1974

DYNAMIK DES STRUKTURELLEN PHASENÜBERGANGS
DER A15-VERBINDUNGEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
vorgelegt beim Fachbereich Physik
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main



von

Robert Kragler
aus Bayreuth

Frankfurt am Main
August 1974

THEORIE DES THEORETISCHEN NATURALISME
DES 19. JAHRHUNDERTS

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doctorgrades

der Naturwissenschaften

verlegt beim Fachlichen Referat

der

Universität Göttingen

zu Frankfurt am Main



von

Robert Kreyer
aus Frankfurt

Frankfurt am Main

August 1911

INHALTSVERZEICHNIS

I. EINLEITUNG

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Physik der
Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt/Main

1. Übersicht über die Arbeit

II. THEORETISCHER TEIL

1. Ansatz für die freie Energie

2. Zeitgemittelte Bewegungsgleichungen

3. Sakulargleichung der ungestörten Ionen und
Phononen-Dispersion

4. Symmetrische Invarianzeigenschaften

5. Dynamischer Strukturfaktor

III. NUMERISCHER TEIL

Dekan: Professor Dr. W. Pohlitz

Erster Berichterstatter: Professor Dr. H. Thomas

Zweiter Berichterstatter: Professor Dr. H. Haug

6. Funktionentheoretische und Korrelationsfunktionsformeln

7. Phonon-Phonon-Wechselwirkung und Debye-Hückel-Gleichung

8. Lineare Antwort und Frequenzantwort

9. Lösung der Transportgleichung für die Relaxationszeitbestimmung

IV. DISKUSSION

A. ANSATZ

A. Eigenvektoren und Eigenfrequenzen des ungestörten
Gittersystems (2.7)

B. Vergleichende Darstellung der Dispersionskurven (2.9) für α [10]

C. Streufaktor und Verschiebungskorrelationsfunktion

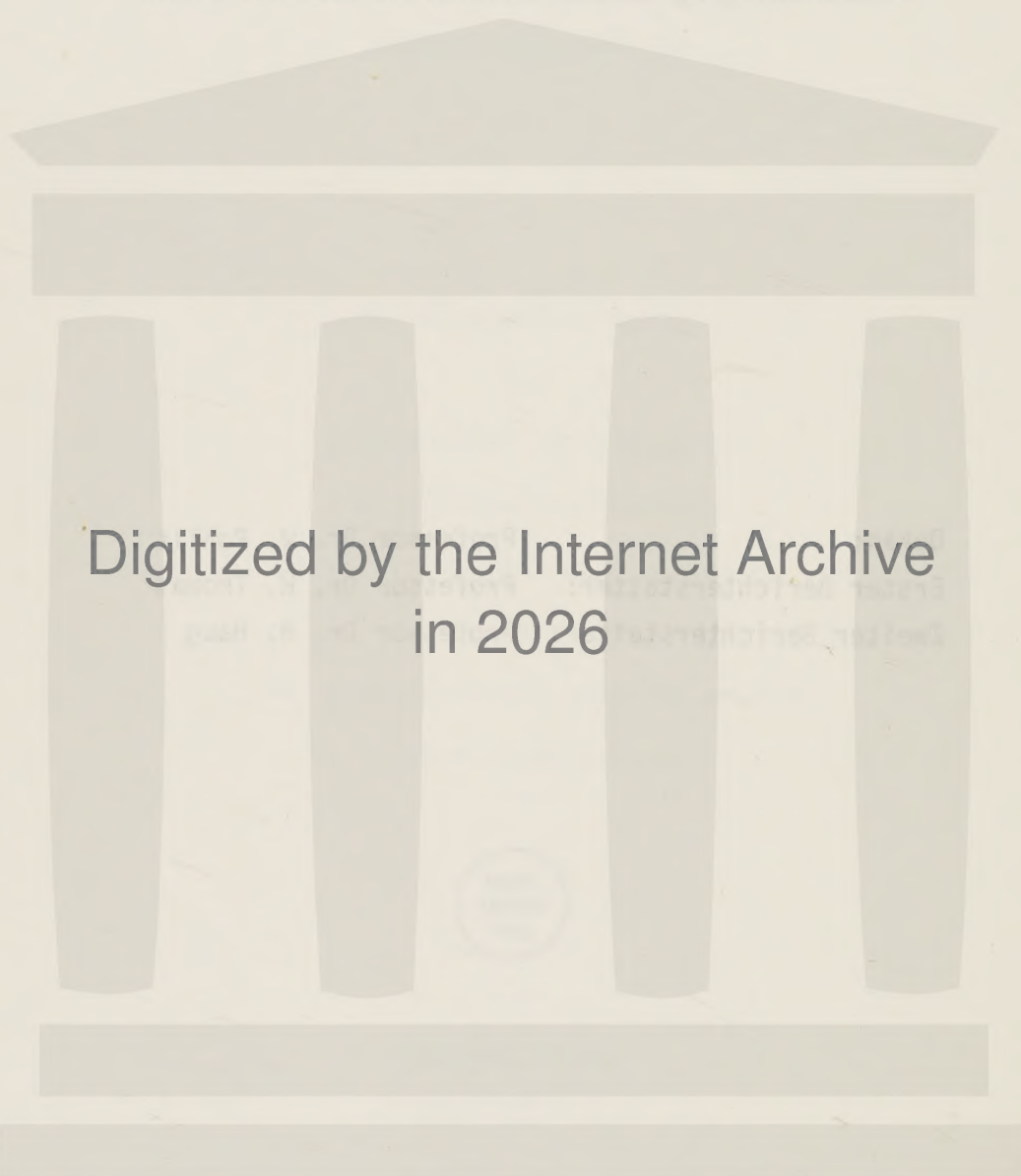
D. Verdrängungsintegralgleichung

E. Integralgleichung für χ (4.2)

F. Elektronische Selbstenergie Σ und Phononenpolarisation Π

Tag der mündlichen Prüfung: 9. 10. 74

VERGLEICHENDE DARSTELLUNG



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550826_0026

INHALTSVERZEICHNIS

I. EINLEITUNG	1
1. Experimentelle Befunde	1
2. Theoretische Modelle	14
3. Übersicht über die Arbeit	25
II. PHÄNOMENOLOGISCHES MODELL	28
1. Ansatz für die freie Energie	29
2. Gekoppelte Bewegungsgleichungen	36
3. Säkulargleichung der gekoppelten Moden und Phononen-Dispersion	39
4. Dynamische Suszeptibilitäten	49
5. Dynamischer Strukturfaktor	53
III. MIKROSKOPISCHES MODELL	61
1. Hamilton-Operator und Normalkoordinaten	62
2. Bewegungsgleichungen	67
3. Funktionalableitung und Korrelationsfunktionen	71
4. Phonon-Dyson-Gleichung und Bethe-Salpeter-Gleichung	76
5. Lineare Antwort und Transporttheorie	80
6. Lösung der Transporttheorie in Relaxationszeit-Näherung	89
IV. ZUSAMMENFASSUNG	98
ANHANG	100
A. Eigenvektoren und Eigenfrequenzen des gekoppelten Gleichungssystems (2.27)	100
B. Verschiebungs-Suszeptibilitätstensor (2.61) für $q \parallel [110]$	102
C. Strukturfaktor und Verschiebungs-Korrelationsfunktion	103
D. Vertex-Integralgleichungen	105
E. Integralgleichung für $I_0 K_0$	111
F. Elektronische Selbstenergie Σ und Phonon-Polarisation Π	113
G. Lokaler Stoßoperator	119
LITERATURVERZEICHNIS	121

I. E I N L E I T U N G

I.1 Experimentelle Befunde

Strukturelle Phasenübergänge werden seit einigen Jahren von experimenteller wie auch theoretischer Seite unter den verschiedensten Gesichtspunkten intensiv untersucht. (Siehe hierzu den Übersichtsartikel von Rehwald [Reh 73] und die darin aufgeführten Referenzen.) Üblicherweise unterteilt man nun die strukturellen oder auch "distortiven" Phasenübergänge in solche vom "Ordnungs-Unordnungs"-Typ (order-disorder) einerseits und solche vom "Verschiebungs"-Typ (displacive) andererseits. Bei ersteren ordnen sich in der Tieftemperatur-Phase Atome oder auch Atomgruppen, welche in der Hochtemperatur-Phase auf Grund der Gitterstruktur verschiedene Positionen innerhalb der Elementarzelle einnehmen können, spontan in einer der möglichen Lagen. Bei den letzteren, den displaziven Phasenumwandlungen, erniedrigt sich durch eine spontane Untergitter-Verzerrung die Symmetrie der Hochtemperatur-Phase.

Einer der interessantesten displaziven Phasenübergänge, der in zahlreichen Arbeiten untersucht wird [Hes 70, Klo 72, Tes 73, Weg 73], tritt auf bei einigen Supraleitern mit A15-Struktur. In diesen beobachtet man beim Abkühlen bei der "Martensit"-Temperatur $T_m \gtrsim T_c$, also vor dem Einsetzen der Supraleitung, eine Umwandlung des kubischen Gitters in ein schwach tetragonal verzerrtes. Üblicherweise bezeichnet man diese Gitterumwandlung als "martensitische Transformation" (zur Nomenklatur siehe [Weg 73], Kap. I.B.); sie erfolgt diffusionslos und ohne Änderung der Nachbarschaftsverhältnisse in der Elementarzelle. Bemerkenswert ist ferner, daß dieser Phasenübergang von einer elastischen Instabilität begleitet wird, d.h. der Widerstand des Gitters gegenüber einem bestimmten elastischen Verzerrungs-Mode nimmt mit fallender Temperatur rapide ab.

Den ersten Hinweis auf eine Gitterinstabilität lieferten Neutronen-Beugungsexperimente an V_3Si -Einkristallen [Shu 64]. Strukturuntersuchungen mittels Röntgen-Strahlen zeigten für V_3Si eine Verlängerung der c-Achse relativ zu den a-Achsen mit einem Achsenverhältnis $c/a \approx 1.0025$ bei $T=4.6$ K, d.h. die Elementarzelle wird gestreckt ($\epsilon > 0$) [Bat 64,66], während sie für Nb_3Sn gestaucht ($\epsilon < 0$) ist mit $a/c \approx 1.0061$ bei $T=5.1$ K [Kel 67, Mai 67,69] (Fig. 1a,b).

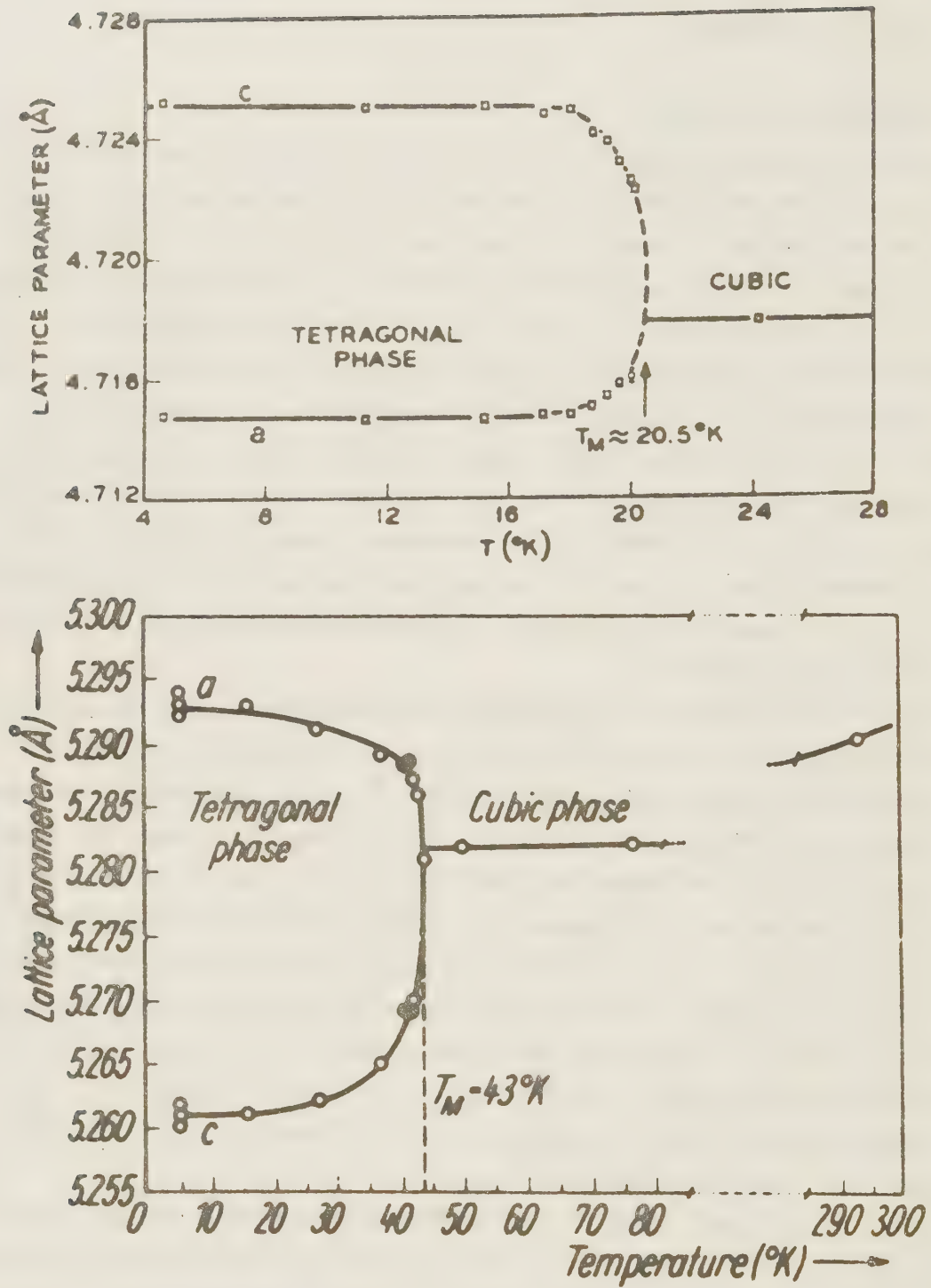
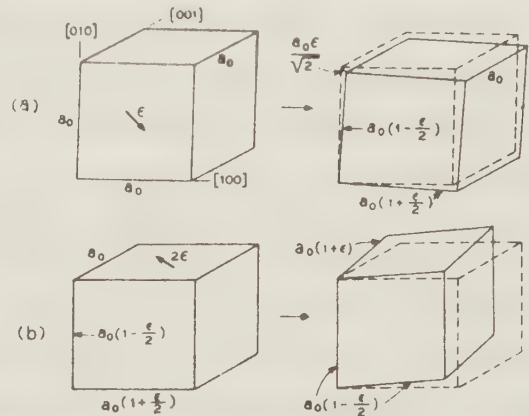


Fig. 1 : Aufspaltung der Gitterkonstanten a und c als Funktion der Temperatur für (a) V_3Si mit $c/a=1.00249$ bei $T=4.6$ K Bat 66 und (b) Nb_3Sn mit $c/a=0.99394$ bei $T=5.1$ K Mai 67 .

Man kann diese schwach tetragonale Verzerrung $\epsilon = \frac{2}{3} \left(\frac{c}{a} - 1 \right)$ interpretieren als das Resultat zweier aufeinanderfolgender spezieller Scher-Deformationen, bei denen jeweils eine Achse erhalten bleibt und die sich dem Betrage nach wie 1:2 verhalten (Fig. 2)

Fig. 2 : Anwendung von zwei aufeinanderfolgenden Scher-Deformationen für die Transformation der kubischen in die tetragonale Phase [Bat 66].



Diese Deformation wird durch die folgende Form des Verzerrungstensors ϵ_{ij} beschrieben

$$(1.1) \quad \begin{pmatrix} 1 & & \\ & (1-\epsilon) & \\ & & (1+\epsilon) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} (1-\frac{1}{2}\epsilon) & & \\ & (1+\frac{1}{2}\epsilon) & \\ & & 1 \end{pmatrix} \simeq \begin{pmatrix} (1-\frac{1}{2}\epsilon) & & \\ & (1-\frac{1}{2}\epsilon) & \\ & & (1+\epsilon) \end{pmatrix} .$$

Daß diese Gitterumwandlung in einem engen Zusammenhang mit dem anomalen Temperaturverhalten des elastischen Schermoduls $\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$ steht, wird deutlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß zwei, diesen elastischen Konstanten entsprechende Scherungen gerade zu einer tetragonalen Verzerrung führen.

Wesentlich bei der Aufspaltung der Gitterkonstanten ist, daß für $T < T_m$ das Volumen der Elementarzelle beim strukturellen Phasenübergang praktisch erhalten bleibt. Bei der martensitischen Temperatur T_m beobachtet man eine spontane Verzerrung $\epsilon(T_m)$; diese beträgt für V_3Si mit $T_m = 20.5$ K etwa $0.8 \cdot 10^{-4}$ [Lab 67a], ist also um rund einen Faktor 20 kleiner als die beobachtete Verzerrung bei $T=0$ mit $\epsilon(0) \simeq 1.67 \cdot 10^{-3}$ [Bat 66]. Für Nb_3Sn sind die entsprechenden Werte $\epsilon(T_m) \simeq 1.5 \cdot 10^{-3}$ gegenüber $\epsilon(0) \simeq 4.2 \cdot 10^{-3}$ und $T_m = 45.5$ K [Vie 71]. Für $T < T_m$ nimmt die Aufspaltung der Gitterkonstanten mit fallender Temperatur zunächst zu (Fig. 1 a,b); mit dem Einsetzen der Supraleitung "friert" jedoch die tetragonale Verzerrung $\epsilon(T)$ ein und ist für $T < T_c$ praktisch temperatur-unabhängig. Erhöht man wieder die Temperatur, so verläuft die Gitterumwandlung der tetragonalen in

die kubische Phase reversibel und ohne Hysteresis. Jedoch deutet die spontane Verzerrung $\epsilon(T_m)$ auf einen Phasenübergang 1. Ordnung hin. Allerdings ist die latente Wärme ΔU , welche bei der Gitterumwandlung auftreten sollte, wegen des auf Grund theoretischer Abschätzungen erwarteten kleinen Wertes ($\Delta U_{\text{theor.}} \approx 0.006 \text{ cal/g-Atom}$ für $V_3\text{Si}$ [Lab 66b] und $\Delta U_{\text{theor.}} \approx 0.5 \text{ cal/g-Atom}$ für $Nb_3\text{Sn}$ [Cod 69]) sehr schwierig zu messen und dürfte, wenn überhaupt, nur in metallurgisch sehr reinen Proben nachweisbar sein.

Die sehr kleine Diskontinuität $\epsilon(T_m)$ und die bislang nicht gefundene latente Wärme [Kun 66, Vie 68] ließen vorübergehend vermuten, daß der Phasenübergang kontinuierlich verlaufe. Inzwischen haben jedoch Röntgen-Beugungs- und Ultraschall-Messungen von Vieland [Vie 71] den eindeutigen Nachweis erbracht, daß der Phasenübergang von 1. Ordnung ist. Als Ordnungsparameter wählt man zweckmäßigerweise die tetragonale Verzerrung $\epsilon(T) = \frac{2}{3}(\frac{c}{a} - 1)$; den qualitativen Verlauf zeigt Fig. 3 .

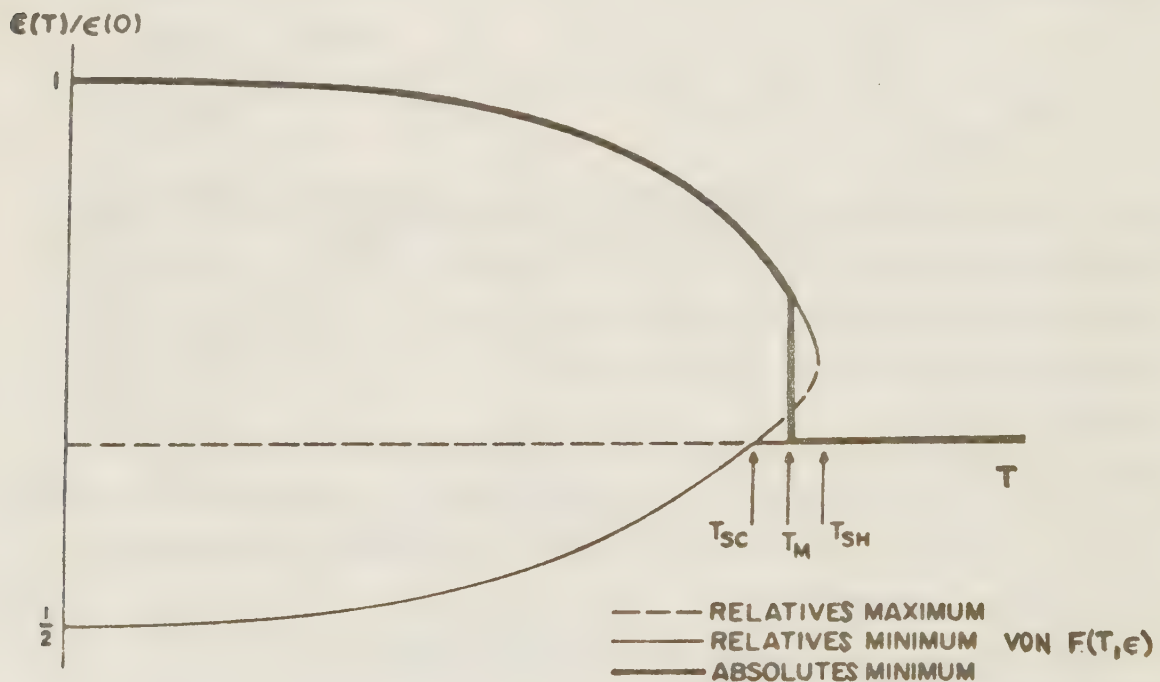


Fig. 3 : Schematischer Verlauf der tetragonalen Verzerrung $\epsilon(T)$ nach [Vie 71].

Da nun der Phasenübergang diskontinuierlich verläuft, hat man zu unterscheiden zwischen der Umwandlungstemperatur T_m , bei der eine Koexistenz der kubischen mit der tetragonalen Phase vorliegt, d.h. die zugehörigen freien Energien gleich sind, und den Stabilitätsgrenzen. Die untere Stabi-

Stabilitätsgrenze ist gegeben durch die Unterkühlungstemperatur T_{sc} , bei welcher der temperatur-abhängige Schermodul $\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$ verschwindet; die obere Stabilitätsgrenze wird definiert durch die Überhitzungstemperatur T_{sh} , wo $\frac{dc}{dT} \rightarrow \infty$.

Wesentlich für das Verständnis der Natur der martensitischen Gitterumwandlung ist das anomale Temperaturverhalten der elastischen Konstanten (Fig. 4 a,b). Während diese bei den meisten kubischen Kristallen bei Abkühlung geringfügig zunehmen, beobachtet man für die entsprechenden elastischen Konstanten der A15-Verbindungen eine ungewöhnliche Abnahme mit fallender Temperatur. Dieses Verhalten wurde von Testardi et al. [Tes 67] an V_3Si beobachtet; eine entsprechende Gitterentfestigung für Nb_3Sn von Keller und Hanak [Kel 67, Reh 68,72]. Bemerkenswert ist insbesondere das drastische "Weichwerden" (softening) des elastischen Moduls $\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$, der mit dem transversal-akustischen Scher-Mode mit Wellenvektor $q \parallel [110]$ und Polarisationsrichtung $e \parallel [1\bar{1}0]$ verknüpft ist und der von seinem normalen Wert bei 300 K nahezu auf null für $T=T_m$ abnimmt.

Die zunehmende Instabilität des Gitters gegenüber diesem Schermode bei Abkühlung auf T_m wirkt auslösend auf den strukturellen Phasenübergang: das für $T > T_m$ kubische A15-Gitter wandelt sich für $T < T_m$ in eine stabile, tetragonal verzerrte Phase um, in der für Nb_3Sn die Steifigkeit des Gitters gegenüber Scherung mit fallender Temperatur wieder stark anwächst. Für V_3Si wird ein erneutes Wiederanwachsen der Schersteifigkeit in der tetragonalen Phase nicht gefunden. In diesem Fall setzt jedoch die Supraleitung, welche das Gitter stabilisiert, knapp unterhalb T_m ein [Tes 73]. Der Kompressions-Modul $\frac{1}{3}(c_{11}+2c_{12})$ bleibt dagegen über den ganzen Temperaturbereich im wesentlichen konstant, während schließlich der Scher-Modul c_{44} , welcher für V_3Si praktisch temperatur-unabhängig ist [Tes 67], im Fall von Nb_3Sn mit fallender Temperatur auf etwa die Hälfte abnimmt [Reh 68].

Mit Ultraschall-Messungen werden nur Aussagen über das dynamische Verhalten im langwelligen Grenzfall erhalten. Wegen der anomalen elastischen Konstanten ist es aber von besonderem Interesse, das Verhalten der betreffenden elastischen Moden in der ganzen Brillouin-Zone zu kennen. Entsprechende Experimente mit inelastisch gestreuten Neutronen sind von Shirane und Axe in Brookhaven an V_3Si - und Nb_3Sn -Einkristallen durchgeführt worden.

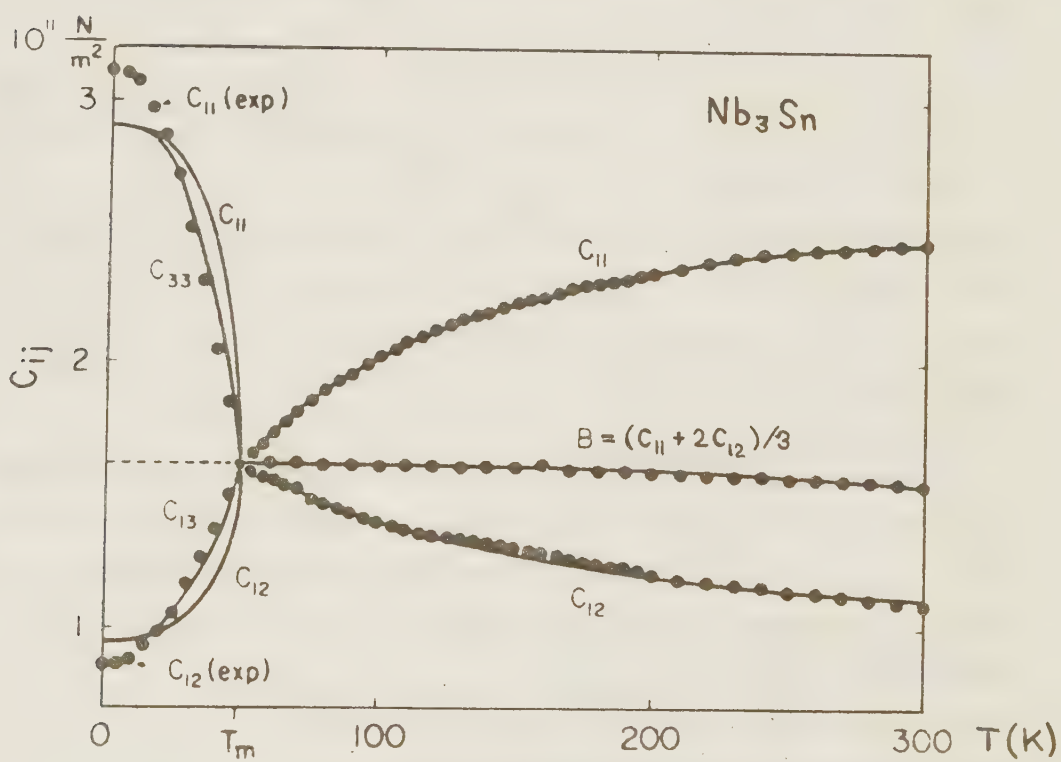
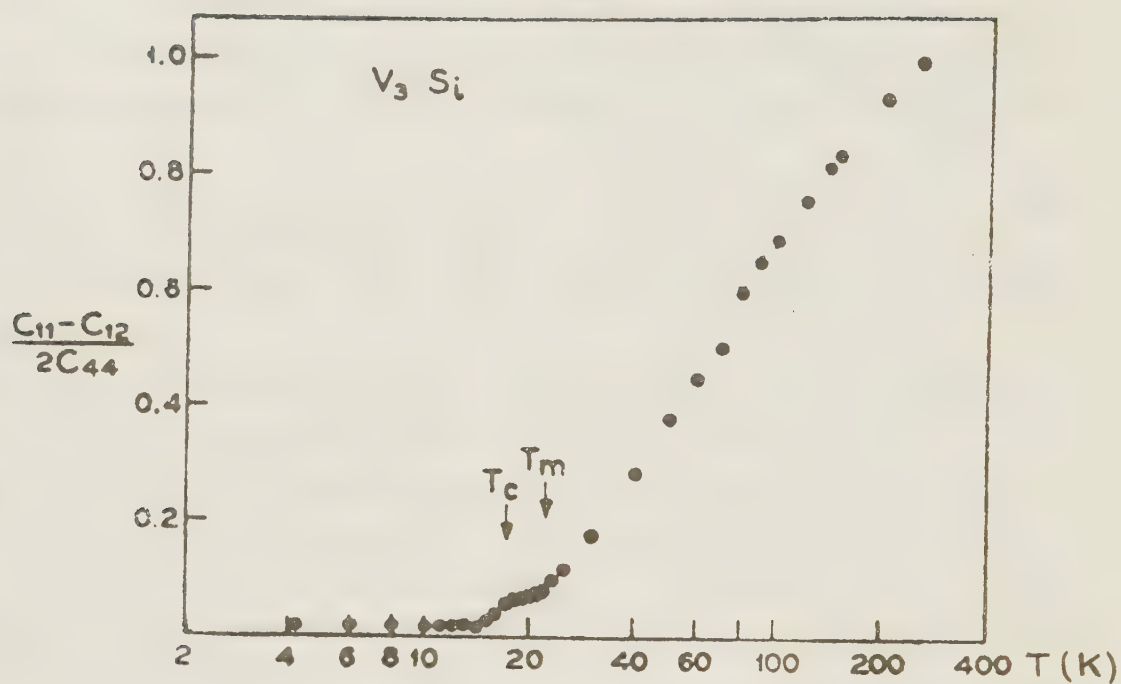


Fig. 4 : Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten für
(a) V_3Si nach [Tes 67] und (b) Nb_3Sn nach [Cod 69] .

Für V_3Si zeigen die Experimente [Shi 71a] für die longitudinalen und transversalen Phonon-Moden mit $q \parallel [110]$ eine nur schwache Temperatur-Abhängigkeit in Übereinstimmung mit Messungen der elastischen Konstanten [Tes 67]. Bis herunter zu $T < T_m$ werden für diese Phonon-Moden keine Anomalien beobachtet. Dagegen zeigen die T_1 -A-Phononen mit $q \parallel [110]$ und $e \parallel [1\bar{1}0]$ eine starke Temperaturabhängigkeit (Fig. 5a) Das "Softening", obgleich geringer als bei Nb_3Sn , erstreckt sich etwa über die halbe Brillouin-Zone.

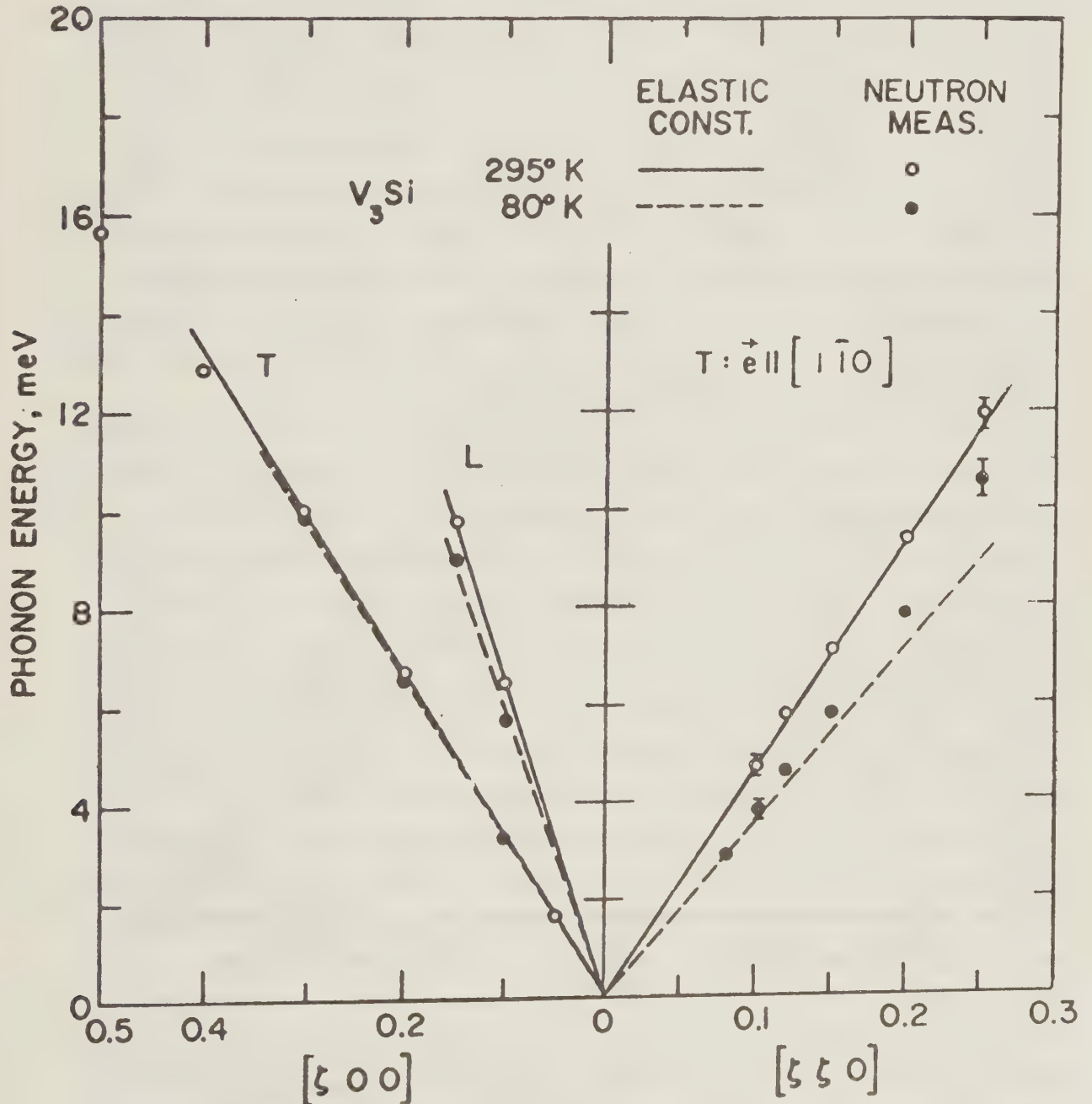


Fig. 5a : Temperatur-Abhängigkeit der Phonon-Dispersion in V_3Si nach [Shi 71a] . Rand der Brillouin-Zone bei $\xi=0.5$.

In Nb_3Sn ist, auf Grund der kleineren inkohärenten Streuung, das "Softening" deutlicher erkennbar [Shi 71 b,c , Axe 73] . Außerdem wird die Energie aller übrigen Phonon-Moden über den ganzen Bereich der Brillouin-Zone hinweg bei Abkühlen auf $T=T_m$ um durchschnittlich 1/10 reduziert. Generell ist die Renormierung für kurzwellige Phononen beim Abkühlen weniger ausgeprägt als für langwellige Phononen. Ferner gilt es als gesichert, daß außer dem $[110]T_1A$ -Schermode keine weiteren Phonon-Zweige, insbesondere keine optischen Phononen, instabil werden. Für T_1A -Phononen mit $q \parallel [110]$, deren Schallgeschwindigkeit proportional $(c_{11}-c_{12})^{1/2}$ ist, wird ein drastisches "Softening" für $q \lesssim 0.1 q_{BZ}$ beobachtet. Stimmen für Raumtemperatur die gefundenen Phonon-Energien noch überein mit den aus Ultraschall-Messungen extrapolierten, so fallen für tiefe Temperaturen die aus den elastischen Konstanten berechneten Phonon-Energien systematisch zu klein aus. Für $\zeta > 0.1$ (ζ in Einheiten von $2\pi/a$) besteht zwischen der aus Neutronen-Messungen gewonnenen Phononen-Dispersion und der extrapolierten Schallgeschwindigkeit praktisch kein Zusammenhang (Fig. 5b). Im Bereich $\zeta < 0.1$ ist dagegen eine lineare Extrapolation der Phonon-Dispersion $\Omega_{T_1}(q)$, zumindest für $T \gtrsim 55$ K, ohne weiteres möglich.

Auffallend ist der *Knick* in der Dispersionskurve (für $T=62$ K), von dem die Autoren vermuten, daß dieser möglicherweise als Kohn-Anomalie interpretiert werden kann. Nach Barišić [Bar 71] wäre es denkbar, daß die Gitterinstabilität von einer Kohn-artigen Anomalie bei einem kleinen, jedoch endlichen q -Wert herrühren könnte. Obgleich der sehr kleine Wert von $q_{\text{Kohn}} \sim 0.1 (\frac{2\pi}{a})$, bei dem die beobachtete Änderung der Steigung in der Phononen-Dispersion auftritt, dem Wert $2k_F$ eines sehr schmalen 1-dimensionalen Bandes zugeordnet werden kann, ist es jedoch ebensogut möglich, daß zwischen q_{Kohn} und der Ausdehnung der planaren Teile des Fermi-Körpers (vgl. Fig. 3) keinerlei Zusammenhang besteht. Die Untersuchungen von Horovitz et al. [Hor 74] über die Phononen-Dispersion in Kristallen mit linearer Ketten-Struktur liefern jedenfalls keine schlüssige Erklärung für die beobachtete Feinstruktur der Phononen-Dispersion. Horovitz et al. werfen die Frage auf, ob nicht infolge der Coulomb-Wechselwirkung "akustische" Plasmonen (deren Frequenz für $q \rightarrow 0$ verschwindet) angeregt werden, deren Energie, nach Abschätzungen von Gutfreund und Unna [Gut 73] , etwa von der richtigen Größenordnung ist, und damit der beobachtete Effekt auf eine Kopplung des "weichen" Phonon-Zweiges an derartige niederfrequente

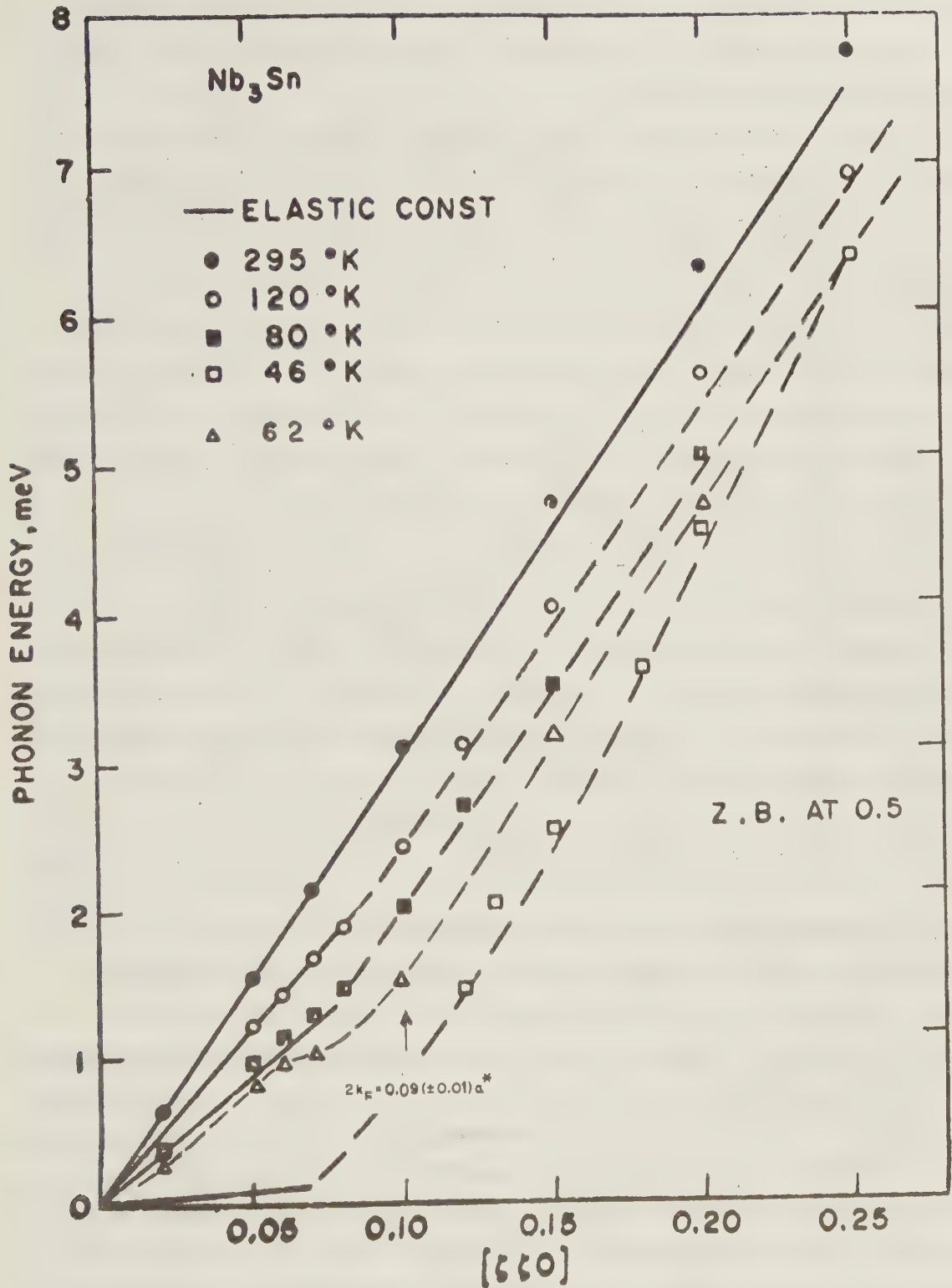


Fig. 5b : Temperaturabhängigkeit der $[110]T_1A$ -Phononen-Dispersion von Nb_3Sn nach [Shi 71b]. Zusätzlich eingefügt ist die Dispersionskurve für $T=62$ K, die einen Knick für $\xi < 0.1$ aufweist, der möglicherweise als Kohn-Anomalie verstanden werden muß [Axe 73]. Rand der Brillouin-Zone bei $\xi=0.5$.

"akustische" Plasmonen zurückzuführen sei. In der vorliegenden Arbeit wird jedoch eine andere, näherliegende Erklärung für den Knick in der Phononen-Dispersion angegeben.

Ein weiterer Aspekt, der durch die Neutronen-Streuexperimente aufgezeigt wurde, ist die ungewöhnliche Linienform des "weichen" Phonon-Zweiges für $\zeta < 0.1$ bei Abkühlung auf $T = T_m$. Man beobachtet im 1-Phonon-Streuquerschnitt $S(q, \omega)$ für den $[110]T_1A$ -Mode eine beträchtliche Linienverbreiterung, welche stark temperaturabhängig ist und bei Abkühlung auf $T = T_m$ rapide zunimmt. In V_3Si [Shi 71a] wird für $T < 40$ K der 1-Phonon-Streuquerschnitt praktisch durch eine riesige inkohärente, quasi-elastische Streuung verdeckt und entzieht sich so der Auswertung. Es wird vermutet, daß in diesem Temperaturbereich der $[110]T_1A$ -Phonon-Zweig überdämpft ist, was auch Messungen der Ultraschall-Absorption bestätigen [Tes 67].

In Nb_3Sn ist die experimentelle Situation auf Grund der geringeren, inkohärenten Streuung günstiger [Shi 71b, Axe 73]. Charakteristisch für den Streuquerschnitt ist ein quasi-elastisches Maximum, welches sich mit fallender Temperatur allmählich ausbildet zusätzlich zu den üblichen Phonon-Seitenbändern (Fig. 6). Während bei Annäherung an den Phasenübergang die Intensität der zentralen Komponente auf Kosten der Seitenbänder drastisch zunimmt, verschieben sich diese gleichzeitig zu niedrigeren Energien und tauchen schließlich in den zentralen Peak ein, wo sie noch als deutliche Schultern bestehen bleiben. In der Nähe der Übergangstemperatur T_m wird jedoch das Fluktuationsspektrum vollständig von der zentralen Komponente beherrscht. Weitere Merkmale des zentralen Peaks sind seine Abhängigkeit vom Impulsübertrag q sowie seine geringe Frequenzbreite. Offensichtlich wird die beobachtete Breite allein durch die apparative Auflösung bestimmt, sodaß die tatsächliche Frequenzbreite kleiner als 0.06 meV ist.

Ein zentraler Peak, d.h. ein zusätzliches quasi-elastisches Maximum, wurde zuerst von Riste et al. [Ris 71] bei der "kritischen" Neutronenstreuung an $SrTiO_3$ gefunden, ferner für $KMnF_3$ [Sha 72c], für $LaAlO_3$ [Kje 73] sowie bei der Raman-Streuung an $SbSI$ [Ste 73]. Für all diese Materialien zeigt sich eine qualitative Ähnlichkeit mit dem zentralen Rayleigh-Peak bei der Streuung in Flüssigkeiten (kritische Opaleszenz). Dort ist der zentrale Peak eine Folge der linearen Kopplung der Phononen an Entropie-

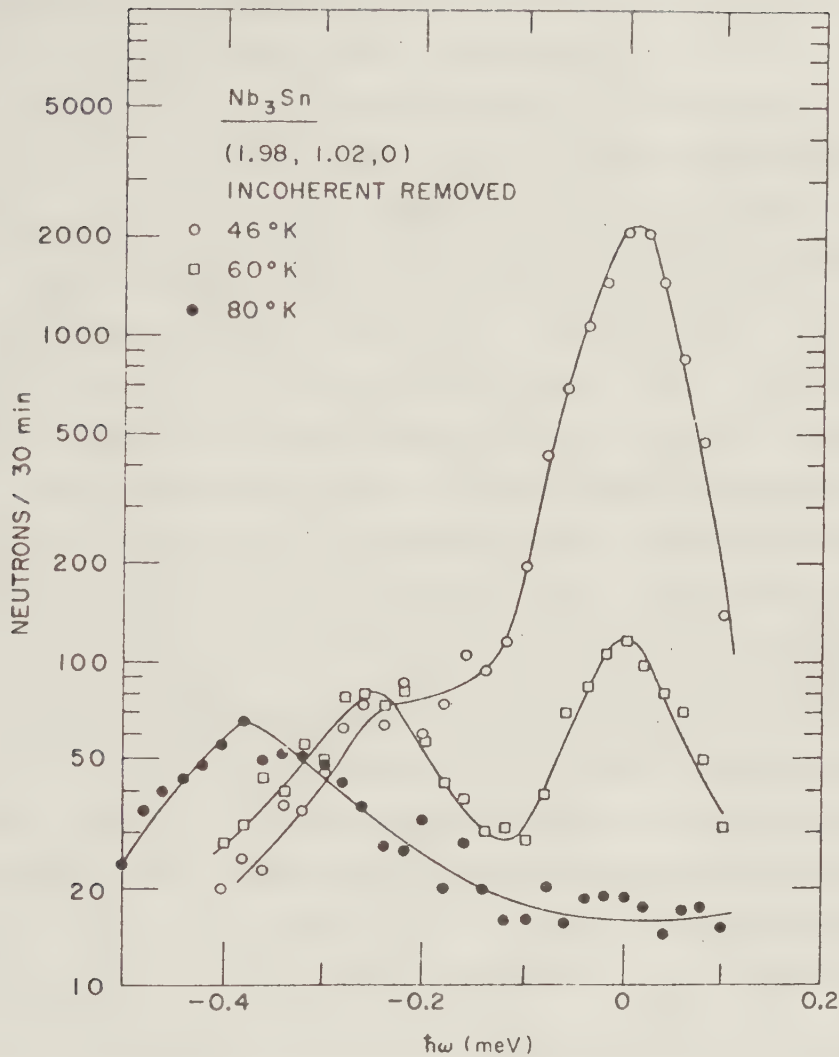


Fig. 6 : Beobachteter 1-Phonon-Streuquerschnitt des $[110] T_1 A$ -Phonon-Modes in Nb_3Sn für $\zeta = 0.02$ und $T > T_m$ nach [Shi 71b].

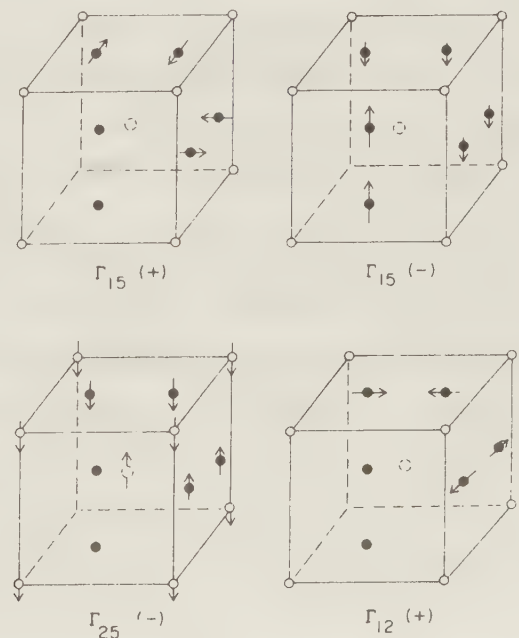
fluktuationen. In Analogie dazu wurde von Cowley [Cow 70] für das Zustandekommen eines zentralen Peaks ein Mechanismus vorgeschlagen, der sich auf den unterschiedlichen Response des Phononen-Systems im stoßfreien und im hydrodynamischen Bereich stützt. Unter Abwandlung der Idee von Cowley, die sich auf piezoelektrische Kristalle bezieht, ist es denkbar, daß für den zentralen Peak in Nb_3Sn eine Kopplung des "weichen" akustischen Phonons an irgendwelche Fluktuationen mit Debye'schem Relaxationsspektrum verantwortlich ist. Auf diese Weise läßt sich in der Phonon-Responsefunktion, mit der $S(q, \omega)$ über das Fluktuations-Dissipations-Theorem verknüpft ist, eine frequenzabhängige Dämpfung $\Gamma(\omega)$ erhalten, womit die

beobachtete 3-Peak-Struktur reproduziert werden kann. Diese Vorstellung ist für ein elastisches Kontinuum-Modell mit anharmonischer Kopplung bei Axe und Shirane [Axe 73] angedeutet: durch die Kopplung des "weichen" akustischen Schermodes an ein Paar thermischer Phononen wird im hydrodynamischen Bereich ein zusätzlicher Dämpfungsmechanismus für das akustische Phonon eingeführt. Eine exakte Begründung im Rahmen einer mikroskopischen Phonon-Transporttheorie findet sich bei Klein und Weiner [Weh 72, Kle 74], die den zentralen Peak zurückführen auf eine Ankopplung kollektiver Anregungen, d.h. Entropie-Fluktuationen, an Fluktuationen der Phononen-Dichte. In einer hydrodynamischen Theorie des zentralen Peaks ins SrTiO_3 schlägt Enz [Enz 72,74] eine nichtlineare Kopplung zwischen dem "weichen" Phonon-Mode und der Temperatur-Fluktuation vor. In der Theorie von Schwabl [Sch 73] wird dagegen der zentrale Peak durch einen speziellen halb-phänomenologischen Ansatz für eine frequenzabhängige Dämpfung unter der Annahme eines langsamen Relaxations-Mechanismus erhalten. Eine Übersicht über die verschiedenen Mechanismen, die zu einem zentralen Peak führen, findet sich in einem Artikel des gleichen Autors [Sch 74] sowie bei Niklasson und Sjölander [Nik 74]. Neben diesen gitterdynamischen Ansätzen zur Erklärung des zentralen Peaks gibt es einige Arbeiten von Barišić [Bar 73] und Horowitz et al. [Hor 74], worin die Kopplung der Phononen an Elektronen mit quasi-eindimensionalen Charakter als wesentlich betrachtet wird. Für $q \approx 2k_F$ wird die Phononen-Dispersion in signifikanter Weise beeinflusst. Zwar führt die wegen der 1-Dimensionalität stärker ausgeprägte Kohn-Anomalie unter gewissen Bedingungen zu einem Maximum bei $\omega=0$ in der Phonon-Spektralfunktion, jedoch läßt sich der zentrale Peak in Nb_3Sn nach Meinung der Autoren damit nicht befriedigend erklären.

Schließlich konnte mit Hilfe elastischer Neutronen-Streuexperimente [Shi 71c] auch eine definitive Antwort auf die Frage nach der bei der martensitischen Transformation auftretenden Untergitter-Verzerrung und der eng damit zusammenhängenden Instabilität eines optischen Phonon-Modus gegeben werden. Die Suche nach einem "weichen" optischen Phonon geht zurück auf eine grundsätzliche Diskussion von Anderson und Blount [And 65]. Die bislang nicht beobachtete latente Wärme sowie das Fehlen einer Hysteresis wurden zunächst als Hinweis auf einen Phasenübergang 2. Ordnung in den A15-Verbindungen verstanden. Anderson und Blount wiesen darauf hin, daß eine rein

tetragonale Verzerrung $\epsilon = \sqrt{\frac{3}{2}} \epsilon_3$ zu einer nicht-verschwindenden kubischen Invarianten $I_3(\epsilon) = (\epsilon_3^3 - 3\epsilon_3^2 \epsilon_2)$ in der Entwicklung der freien Energie nach orthorhombischen (ϵ_2) und tetragonalen (ϵ_3) Verzerrungen führen und damit eines der Kriterien für einen kontinuierlichen Phasenübergang nach Landau [Lan 66] verletzen würde. Mit $\epsilon(T)$ als einzigem Ordnungsparameter ist der Phasenübergang notwendigerweise von 1. Ordnung. Deshalb folgerten die Autoren, daß womöglich der primäre Ordnungsparameter mit der Brechung einer inneren Symmetrie, verschieden von derjenigen von ϵ , verbunden sei, was sich in einer Untergitter-Verzerrung bemerkbar machen müßte, und demzufolge die beobachtete Aufspaltung der Gitterkonstanten nur ein sekundärer Effekt sei. Nun ist eine derartige Untergitter-Verzerrung äquivalent mit einem niederfrequenten optischen Phonon. Da das Volumen der Elementarzelle bei der martensitischen Transformation erhalten bleibt, kommen nur optische Moden im Punkt Γ als Ordnungsparameter für einen Phasenübergang 2. Ordnung in Frage; alle anderen optischen Moden vergrößern die Einheitszelle. Die Symmetrien dieser optischen Moden mit $q=0$ wurden von Perel et al. [Per 68] klassifiziert mit dem Ergebnis, daß nur vier optische Phonon-Zweige mit der tetragonalen Struktur der Tieftemperatur-Phase verträglich sind, welche den irreduziblen Darstellungen $\Gamma_{15}^{(+)}$, $\Gamma_{15}^{(-)}$, $\Gamma_{25}^{(-)}$ und $\Gamma_{12}^{(+)}$ der kubischen Gruppe zuzuordnen sind. Die zugehörigen Untergitter-Verzerrungen zeigt Fig. 7. (Siehe hierzu auch Tabelle I bei [Sha 72b] und Fig. 27 bei [Weg 73]).

Fig. 7 : Mögliche Nb-Untergitter-Verzerrungen der Symmetrien $\Gamma_{15}^{(+)}$, $\Gamma_{15}^{(-)}$, $\Gamma_{25}^{(-)}$ und $\Gamma_{12}^{(+)}$ nach [Per 68] .



Ein Ordnungsparameter Q entsprechend dem optischen Phonon-Zweig des Typs $\Gamma_{12}^{(+)}$, der sich nach der gleichen Symmetrie wie die tetragonale Verzerrung ϵ transformiert, bedingt jedoch wieder eine kubische Invariante. Eine bilineare piezo-optische Kopplung zwischen einem akustischen und einem optischen Phonon gleicher Symmetrie führt stets zu einer mit der elastischen Verzerrung gekoppelten Untergitter-Verzerrung; der wahre Ordnungsparameter ist demzufolge eine Linearkombination aus beiden und wird durch Minimalisierung der freien Energie nach Q erhalten. Eine spontane tetragonale Verzerrung impliziert somit eine proportionale spontane Untergitter-Verzerrung, ohne daß deswegen der optische Mode $\Gamma_{12}^{(+)}$ "weich" werden müßte. Die Untergitter-Verzerrung äußert sich nur in einer Renormierung des elastischen Schermoduls.

Aus diesem Grunde ist auch die bei der elastischen Neutronen-Streuung an Nb_3Sn beobachtete Nb-Untergitter-Verzerrung vom Symmetrie-Typ $\Gamma_{12}^{(+)}$ kein Indiz für das "Weichwerden" eines optischen Phonons [Sni 71c, Sha 72b]. Für V_3Si wurde eine derartige Untergitter-Verzerrung, entsprechend den gruppentheoretischen Überlegungen, bislang nicht gefunden [Per 68, Shi 71a].

1.2 Theoretische Modelle

Um die beobachteten Anomalien der A15-Verbindungen zu erklären, wurde eine Reihe von theoretischen Modellen entwickelt. Allen Arbeiten gemeinsam ist die Annahme schmaler d-Bänder und einer Deformationspotential-Kopplung zwischen den d-Elektronen und der elastischen Verzerrung.

Die erste Gruppe (i) von Arbeiten, die sogenannten "Zustandsdichte-Modelle", benutzt diese Ideen, um in relativ phänomenologischer Weise zu Aussagen über die anomalen Eigenschaften der A15-Verbindungen zu kommen. Besonders akzentuiert ist die Annahme eines ausgeprägten, schmalen Maximums der d-Elektronen-Zustandsdichte. Zu nennen sind hier vor allem das Modell von Clogston und Jaccarino [Clo 61] mit einem parabolischen Verlauf der Zustandsdichte, das Modell linearer Ketten von Weger, Labbé und Friedel [Weg 64, Lab 66a,b,c], welches eine Wurzelsingularität annimmt, sowie das Modell von Cohen, Cody und Halloran [Coh 67] mit einer stufenförmigen Zustandsdichte.

Die zweite Gruppe der "gekoppelten Elektron-Phonon-Systeme" zielt demgegenüber mehr auf die mikroskopischen Details ab. Entscheidender als

die jeweils verwendete Form der Zustandsdichte ist vielmehr die Topologie des Fermikörpers. Einzuordnen in diese Gruppe sind die dynamische Theorie von Pytte [Pyt 70], das 2-Band-Modell von Dieterich, Schuster und Klose [Die 71a-d, Sch 71] sowie die Arbeiten von Barišić [Bar 71] und Horovitz et al. [Hor 72].

Die dritte Gruppe (iii), welche durch das Stichwort "*optische Phononen*" charakterisiert ist, berücksichtigt die Untergitter-Verzerrung zusätzlich zur elektronischen Abschirmung im Rahmen einer gitterdynamischen Formulierung. Zu nennen sind vor allem die Theorien von Klein und Birman [Kle 70], Sham und Noolandi [Sha 71, Noo 73] sowie Meißner [Mei 73].

Die methodisch teils recht unterschiedlichen Modelle sollen im folgenden kurz diskutiert werden, allerdings nur in Bezug auf die Behandlung der Gitterinstabilität; alle anderen Aspekte, wie etwa die Supraleitungseigenschaften, können in diesem Rahmen nicht berücksichtigt werden, und es sei deshalb auf die Übersichtsartikel von Weger [Weg 73] und Testardie [Tes 73] verwiesen.

(i) Als erste wiesen Clogston und Jaccarino [Clo 61, Clo 64] darauf hin, daß die Temperatur-Anomalien der Al₅-Verbindungen erklärt werden können durch ein Zustandsdichte-Maximum in der Nähe der Fermikante E_F , welches in erster Linie auf die 3d-Elektronen der in Ketten angeordneten Übergangsmetall-Atome zurückzuführen und dessen Breite $2\Delta \sim k_B T$ wesentlich kleiner als die d-Bandbreite ist. Das Temperaturverhalten wird demzufolge durch eine effektive Zustandsdichte

$$(1.2) \quad Z(T) \equiv \int_0^{\infty} dE N(E) \left(-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) = 8 N(E_F) \left(\frac{k_B T}{\Delta} \right)^2 \int_0^{\Delta/2k_B T} dx x \tanh x$$

beschrieben. $f(E)$ ist die Fermi-Verteilungsfunktion, $N(E)$ eine parabolische Zustandsdichte und $\Delta \sim 250$ K für V_3Si .

Auf Grund der Gitterstruktur der Al₅-Verbindungen, welche charakterisiert ist durch drei einander durchdringende, orthogonale Kettenbündel von A-Atomen (Fig. 8a), schlug Weger [Weg 64] ein "Modell linearer Ketten" vor. Eine vereinfachende Annahme des Modells ist die Entkopplung der Ketten. Ferner wird in der Näherung der starken Bindung (TBA) nur die Wechselwirkung nächster Nachbarn (J_1) für die d-Bandstruktur berücksichtigt, die auffallend eindimensional ist, nämlich: die d-Wellenfunktionen sind auf den Ketten lokalisiert, und die Flächen konstanter Energie senkrecht zu

den Kettenrichtungen sind planar (Fig. 3b), wofür es experimentelle Hinweise zu geben scheint [Ber 70]. Die 1. Brillouin-Zone des A15-Gitters mit den Punkten hoher Symmetrie zeigt Fig. 3c.

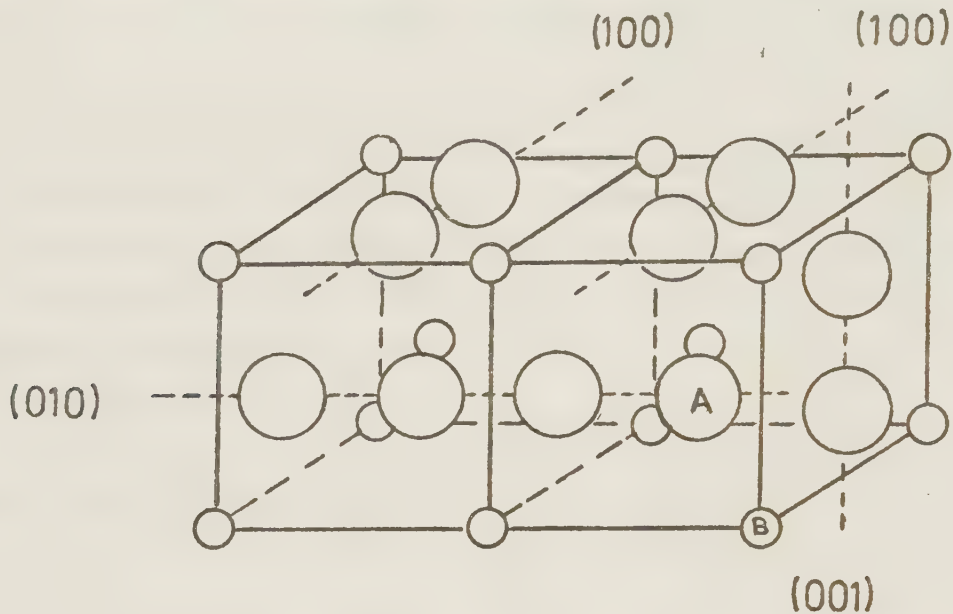


Fig. 3a : Die A15-Gitterstruktur für Verbindungen des Typs A_3B , wobei A ein Übergangsmetall (V oder Nb) und B üblicherweise ein Nicht-Übergangsmetall (Si, Sn, Ge, Al oder Ga) ist. [Weg 73]

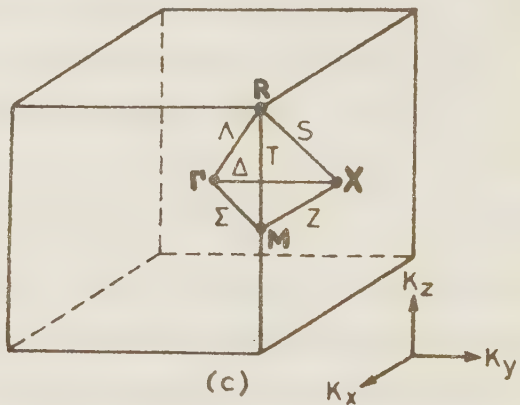
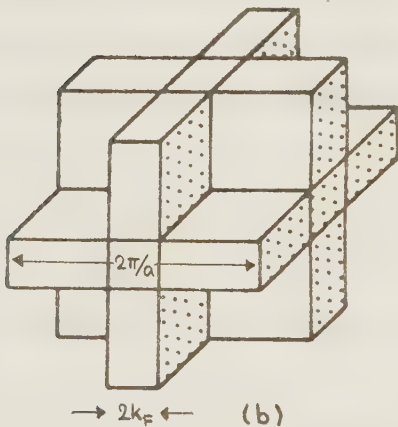


Fig. 3b : Fermikörper der 3d-Elektronen in TBA nach [Weg 64]

Fig. 3c : 1. Brillouin-Zone des A15-Gitters mit den Symmetriepunkten Γ, X, M und R .

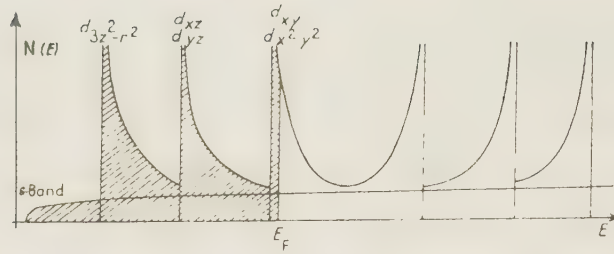


Fig. 9b : Zustandsdichte der s- und d-Bänder im Modell von Labbé und Friedel [Lab 66a] .

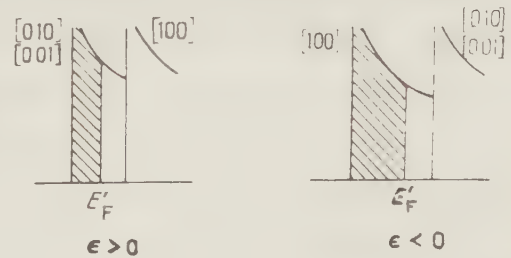
Wegen der unterschiedlichen Überlappung der d-Funktionen zerfällt das d-Band in drei Unterbänder d_σ , d_π und d_δ , wovon jedes in der kubischen Phase, zusätzlich zur orbitalen Entartung, dreifach entartet ist. Diese räumliche Entartung der Bänder wird in der tetragonalen Phase, je nach Art der Verzerrung, teilweise oder völlig aufgehoben. Aus der für die lineare Kette im Rahmen von TBA berechneten Bandenergie resultiert eine Zustandsdichte mit einer $1/\sqrt{E}$ -Singularität an den Bandkanten. Eine wesentliche Annahme des Modells von Labbé und Friedel ist, das Fermi-Niveau E_F in die Nähe einer solchen Singularität zu legen, um das anomale Temperatur-Verhalten zu erklären. Die stark temperatur-abhängige, effektive Zustandsdichte ergibt sich demzufolge zu

$$(1.3) \quad Z(T) = N(E_F) \sqrt{x_0} \int_0^{4\beta J_1/1} \frac{dx}{\sqrt{x_0}} \cdot \frac{e^{(x-x_0)}}{(e^{(x-x_0)} + 1)^2}$$

wobei $x_0 = \beta(E_F - 2J_1)$ die Lage des Fermi-Niveaus relativ zur Bandkante beschreibt. Die Gitterinstabilität wird im Rahmen dieses Modells auf einen "Band-Jahn-Teller-Effekt" zurückgeführt. Durch eine elastische Verzerrung ϵ_{11} gemäß (1.1) werden die Bandkanten auf Grund der Elektron-Ion-Wechselwirkung relativ zueinander um $E_1 = D\epsilon_{11}$ verschoben. Die zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts erforderlichen Umverteilungs-Prozesse der Elektronen in den aufgespaltenen d-Bändern muß über das chemische Potential phänomenologisch erzwungen werden, da eine Interketten-Wechselwirkung J_2 voraussetzungsgemäß ignoriert wird. Dadurch ergibt sich nun eine Energieabsenkung des fast leeren d_δ -Bandes, welche bei hinreichend tiefen Temperaturen schließlich sogar die Zunahme der elastischen Verzerrungsenergie überkompensieren kann, sodaß unterhalb der Übergangstemperatur T_m

die tetragonal verzernte Phase stabil wird. Durch die Gitter-Verzerrung wird die Entartung der Bänder teilweise aufgehoben; das ursprünglich 3-fach entartete d_8 -Band spaltet auf in ein Singulett und ein Dublett. Wegen der geringen Band-Auffüllung genügt im Fall von V_3Si bereits eine kleine Gleichgewichtsverzerrung $\epsilon > 0$, um das höher liegende Band-Singulett zu entleeren. Bei Nb_3Sn , wo $\epsilon < 0$ ist, sind Singulett und Dublett in ihrer Lage relativ zueinander gerade vertauscht und die Entartung wird bei völliger Entleerung des Dubletts demnach sogar ganz aufgehoben. (Fig. 9c)

Fig. 9c : Aufspaltung der Zustandsdichte-Singularitäten für eine tetragonale Verzerrung mit $\epsilon > 0$ (V_3Si) und $\epsilon < 0$ (Nb_3Sn) nach [Lab 66a] .



Der strukturelle Phasenübergang wird im Modell von Labbé und Friedel [Lab 66b] durch eine Entwicklung der freien Energie $\Delta F(\epsilon, T)$ nach der Verzerrung erhalten mit Entwicklungskoeffizienten, die wesentlich durch Beiträge der d-Elektronen bestimmt sind. ΔF durchläuft in Abhängigkeit von der Verzerrung ein Minimum (vg. Fig. 3), dessen Lage temperatur-abhängig ist und die spontane Verzerrung $\epsilon(T)$ für $T < T_m$ liefert. Da der kubische Term in ΔF für $T = T_m$ nicht verschwindet, ist der strukturelle Phasenübergang von 1. Ordnung, wenn auch die spontane Verzerrung $\epsilon(T_m)$ sehr klein ist. Barišić und Labbé [Bar 67] finden für die temperatur-abhängige Renormierung des Schermoduls

$$(1-4) \quad \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) = \frac{1}{2}(c_{11}^0 - c_{12}^0) - \frac{N}{2} Z(T) D^2 \quad ,$$

wobei N die Zahl der A-Atome ist. Hingegen zeigen die elastischen Konstanten c_{44} und $\frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12})$ nur eine schwache Temperatur-Abhängigkeit infolge des alleinigen Beitrags der s-Elektronen. Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß über eine derartige Deformationspotential-Kopplung auch von Peter und Mitarbeitern [Bel 66, Fis 69, Pet 74] die elektronischen Beiträge zu den Schermoduln kubischer Übergangsmetalle berechnet wurden.

Gleichermaßen erfolgreich ist auch das "Modell konstanter Zustandsdichte" von Cohen, Cody und Halloran [Coh 67, Cod 69] , welches eine einfachere

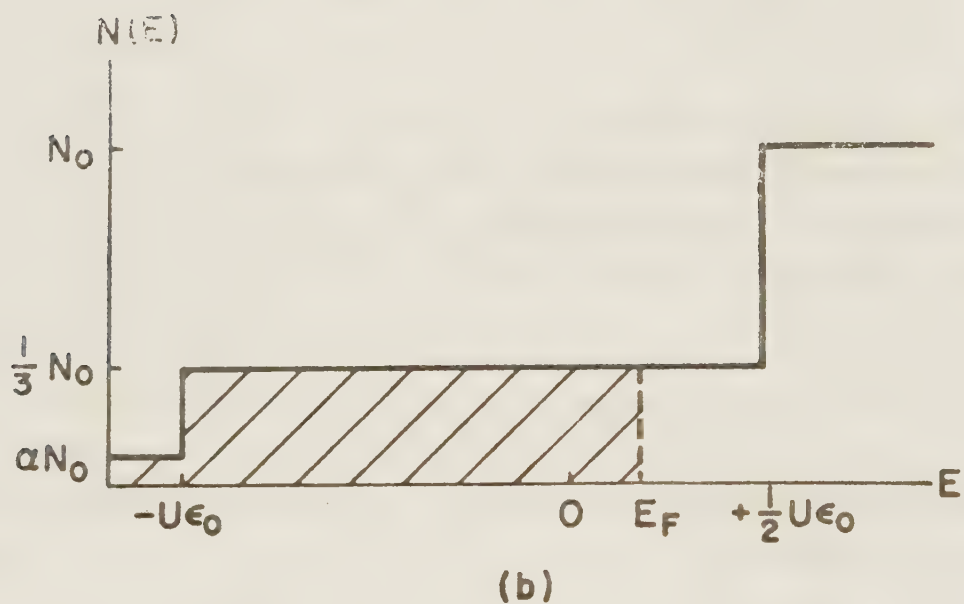
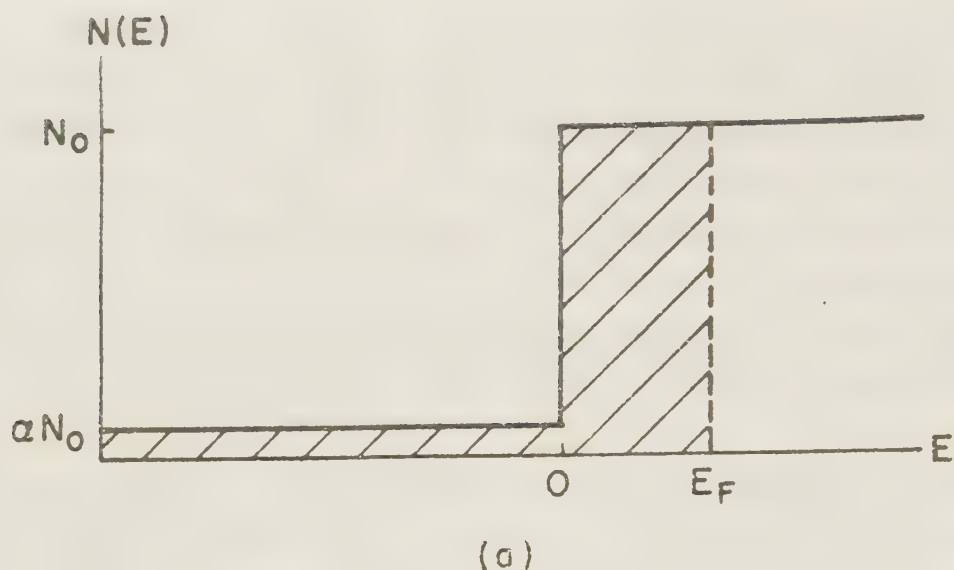


Fig. 10 : Zustandsdichte im Modell von Cohen, Cody und Halloran für
(a) die kubische und (b) die tetragonale Phase [Coh 67].

Zustandsdichte in Form einer Stufenfunktion (Fig. 10) benutzt. Das Fermi-Niveau $E_F(T)$ wird bestimmt durch die Fermi-Verteilung an der Bandkante $F_\alpha(T) = (1 + e^{-E_F(T)/k_B T})^{-1}$ mit Hilfe der Gleichung

$$(1.5) \quad F_\alpha(T) = 1 - (F_\alpha(T))^\alpha \cdot e^{-E_F(0)/k_B T}.$$

$\omega \ll 1$ gibt das Verhältnis der Zustandsdichten von s- und d-Band an. Die durch (1.5) definierte Funktion übernimmt die Rolle der effektiven Zustandsdichte. Die übrigen Annahmen sind die gleichen wie im Modell von Labbé und Friedel. Dementsprechend ist auch die Renormierung des Schermoduls von der gleichen Form wie (1.4), sofern man $N \cdot Z(T)$ durch $\frac{4}{3}(1-\alpha)N_0 F_\alpha(T)$ ersetzt; der Phasenübergang ist wie bei Labbé und Friedel ebenfalls von 1. Ordnung. Unterschiedlich ist jedoch das Verhalten der Zustandsdichte $N(E)$. Für $\epsilon=0$ liegt das Fermie-Niveau $E_F(T)$ zunächst im Gebiet hoher Zustandsdichte $N(E)=N_0$, mit abnehmender Temperatur rutscht $E_F(T)$ schließlich in ein Gebiet geringerer Zustandsdichte $N(E)=\frac{4}{3}N_0$, wo der Hauptbeitrag von nur einer Kettenfamilie geliefert wird, während im Fall kleiner Verzerrungen ϵ alle drei Kettenfamilien beitragen.

Da beide Modelle, das von Labbé und Friedel wie auch das von Cohen, Cody und Halloran, trotz erheblicher Unterschiede der Zustandsdichten recht erfolgreich das anomale Verhalten der AlS-Verbindungen erklären, ist offensichtlich weniger die Zustandsdichte-Singularität als vielmehr die rasche Änderung der Zustandsdichte in der Nähe der Fermikante maßgebend.

(iii) Bei der dynamischen Theorie von Pytte [Pyt 70,71] steht im Gegensatz zu den vorgenannten statischen Modellen der mikroskopische Mechanismus im Vordergrund. Nicht berücksichtigt werden allerdings Abschirmeffekte von s-Elektronen. Für die akustischen Phonon-Moden und die elektronischen Dichte-Fluktuationen werden gekoppelte Bewegungsgleichungen aufgestellt, deren statische Teile einen Zusammenhang zwischen der statischen Verzerrung und der Umbesetzung der d-Bänder liefern. Die renormierten Phonon-Frequenzen $\Omega_\lambda(q)$ werden unter der Annahme erhalten, daß die akustischen Moden keine Umbesetzung der d-Elektronen induzieren, was streng genommen die Gültigkeit auf das stoßfreie Regime $\omega \tau \gg 1$ mit der Interband-Relaxationszeit τ einschränkt. Die Dispersions-Relation der gekoppelten Moden liefert im langwelligen Grenzfall eine drastische Temperatur-Abhängigkeit des elastischen Schermoduls

$$(1.6) \quad \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) = \frac{1}{2}(C_{11}^0 - C_{12}^0) - \frac{1}{2}(G_{11}-G_{12})^2 \cdot K_{11}(T) ,$$

wobei $K_{11}(T)$ die statische eindimensionale Lindhard-Funktion ist, für die sich mit der Zustandsdichte von Cohen et al. $\frac{4}{3}N_0 f(\Delta_1)$ ergibt. Die Verschiebung der Bandkanten Δ_1 (3.23) ist selbst wieder proportional dem Deformationspotential $(G_{11}-G_{12})$. In der kubischen Phase, wo $\Delta_1 \equiv 0$ ist, wird das

Temperatur-Verhalten der elastischen Konstanten durch die Fermi-Funktion $f(0)$ beschrieben. Um der starken Temperatur-Abhängigkeit Rechnung zu tragen, muß $E_F(0)$ notwendigerweise nahe der Bandkante liegen. Die tetragonale Phase wird demgegenüber charakterisiert durch $f(\Delta_1)$, und das unterschiedliche Verhalten von V_3Si und Nb_3Sn wird zurückgeführt auf die Lage der Bandkante relativ zu $E_F(0)$ für $T \rightarrow 0$, d.h. $\Delta_1(0) \lesseqgtr E_F(0)$. Gleichung (1.6) gilt nur für $q \rightarrow 0$; für $q \sim q_{\text{Debye}}$ ist die Renormierung der akustischen Moden nur gering und schwach temperaturabhängig in Übereinstimmung mit der gemessenen Phonon-Dispersion [Sni 71b]. Der Verdienst des Modells von Pytte ist es, eine erste Aussage für $q \neq 0$ - Phononen geliefert zu haben.

Der bislang vernachlässigten elektronischen Abschirmung wird nun in der Theorie von Dieterich, Schuster und Klose [Die 71, Sch 71, Klo 71] Rechnung getragen. Neben dem dreifach entarteten eindimensionalen d-Band wird zusätzlich ein isotropes s-Band berücksichtigt, welches für die Abschirmung der Wechselwirkung zwischen akustischen Phononen und d-Elektronen sowie der d-Elektronen untereinander verantwortlich ist. Hinsichtlich ihres Abschirmverhaltens werden s- und d-Bänder unsymmetrisch behandelt. Es sei darauf hingewiesen, daß die Interketten-Streuung ignoriert wird und es demzufolge kein "softening" geben dürfte. Die Kopplung der Bänder wird allerdings thermodynamisch erzwungen über das gemeinsame chemische Potential. Als wichtige Aussage dieser Theorie bleibt festzuhalten, daß wegen der 1-Dimensionalität der A15-Struktur die Kopplung der TA-Phononen mit derjenigen der LA-Phononen vergleichbar wird. Die Ankopplung wächst mit zunehmender Lokalisierung der d-Elektronen und wird maximal für den $[110]T_1A$ -Phonon-Mode. Die Renormierung der Phonon-Frequenzen $\Omega_\lambda(q)$, welche auffallend anisotrop auf Grund des d-Elektronen-Beitrags ist, wird in harmonischer Näherung über eine Phonon-Dyson-Gleichung unter Berücksichtigung der Bandstruktur erhalten. Im Phononen-Polarisationsteil $\Pi_\lambda(q, \omega)$ ist die statische Abschirmung der d-Elektronen enthalten, und die Temperatur-Abhängigkeit wird letzten Endes, wie schon bei Pytte, auf die statische, eindimensionale Lindhard-Funktion zurückgeführt. Allerdings ist das Temperatur-Verhalten infolge der selbstkonsistenten Näherung komplizierter. Der Einfluß der d-Elektronen auf den Schermodul wird durch eine effektive Intraketten-Coulomb-Wechselwirkung V_0 abgeschwächt und nur für $V_0=0$ ist das Temperatur-Verhalten in Übereinstimmung mit Labbé und Friedel.

Die Formulierung von Dieterich und Schuster läßt sich leicht verallgemeinern. Sofern man über die adiabatische Näherung für Π_λ hinausgeht, kann beispielsweise die Ultraschall-Absorption des "soft mode" berechnet werden [Sch 71]. Auch eine Ausdehnung der Theorie auf größere q -Werte [Die 71b] ist möglich: das verminderte "Weichwerden" der kurzwelligen Phononen wird durch eine Abnahme der Abschirmung erklärt. Schließlich ergibt sich, in Übereinstimmung mit dem Experiment [Shi 71a], für die Linienbreite der Phononen eine lineare q -Abhängigkeit.

In den Arbeiten von Horowitz et al. [Hor 72,74] sowie Barišić [Bar 71,72,73] werden im wesentlichen die dynamischen Eigenschaften derjenigen Phononen untersucht, die linear an "eindimensionale" Elektronen ankoppeln. Als Folge dieser 1-Dimensionalität zeigt die Phonon-Dispersion für $q=2k_F$ eine Kohn-Anomalie, worauf schon von Afanas'ev und Kagan [Afa 63] sowie Engelsberg und Varga [Eng 64] hingewiesen wurde. Allem Anschein nach werden damit weniger die AlS-Verbindungen als vielmehr eindimensionale Leiter mit einer Peierls-Instabilität beschrieben.

Streng genommen ist in den genannten dynamischen Modellen das "softening" auf den Fall $q=0$ beschränkt, weil nur dafür das Konzept eines homogenen chemischen Potentials funktioniert. Daß für endliche q -Werte dennoch ein "soft mode" erhalten wird, ist die Folge einer inkonsistenten Verwendung der adiabatischen Näherung und des Limes $q \rightarrow 0$ für die Phononen-Selbstenergie $\Pi_\lambda(q \rightarrow 0, 0)$ in der Rechnung.

(iii) Von den erwähnten Theorien bisher nicht berücksichtigt worden ist die Untergitter-Verzerrung. Die Frage nach der Instabilität eines derartigen optischen Phonon-Modes, der für den strukturellen Phasenübergang verantwortlich sein könnte, wurde nach den Untersuchungen von Perel et al. [Per 63] erneut von Klein und Birman [Kle 70] aufgegriffen. Die beiden Autoren schlugen einen gitterdynamischen Mechanismus für das "Weichwerden" gewisser optischer Phonon-Moden vor. In der dynamischen Matrix, aus der die Phonon-Moden erhalten werden, wird die Abschirmung des Ionen-Potentials durch eine statische Dielektrizitäts-Funktion berücksichtigt. Die adiabatische Näherung bricht jedoch zusammen, sofern sich das Fermi-Niveau in einem Bereich hoher Zustandsdichte befindet. Die resultierende "Überabschirmung" äußert sich in einer effektiven, anziehenden Wechselwirkung der Ionen, verbunden mit einer Instabilität optischer Phononen der Symmetrie $\Gamma_{25}^{(-)}$ und $\Gamma_{15}^{(-)}$. Wie von Sham [Sha 72b] gezeigt wurde, führt die im vor-

liegenden Fall ungeeignete Diagonal-Näherung der Dielektrizitäts-Funktion zu den falschen Schlußfolgerungen von Klein und Birman. Zwar sind deren Ergebnisse in Übereinstimmung mit Anderson und Blount [And 65], werden jedoch von Neutronen-Streuexperimenten [Shi 71c] widerlegt, die eine Untergitter-Verzerrung der Symmetrie $\Gamma_{12}^{(+)}$ finden. Nun bedeutet aber eine derartige Untergitter-Verzerrung *nicht* das "Weichwerden" eines optischen Phonons; ihr Vorhandensein weist lediglich darauf hin, daß eine innere Verzerrung durch Hybridisierung an den elastischen Schermode gleicher Symmetrie ankoppelt.

Die Theorie von Sham [Sha 71,72a,b], obschon derjenigen von Klein und Birman sehr ähnlich, berücksichtigt jedoch die elektronische Abschirmung konsequenter. Die elektronische Polarisation besitzt neben einem diagonalen Teil, welcher s-Band-Übergänge beschreibt, einen weiteren separablen Anteil, der d-Intraband-Übergängen Rechnung trägt. In der harmonischen Näherung ist die Temperatur-Abhängigkeit der Phonon-Moden allein elektronischen Ursprungs und rührt praktisch ausschließlich von den d-Bändern her, da die Temperatur-Abhängigkeit der s-Elektronen demgegenüber vernachlässigbar ist. Von den langwelligen optischen Phononen ist allein der Mode $\Gamma_{12}^{(+)}$ temperatur-abhängig; alle anderen optischen Moden bewirken entweder eine starre Verschiebung der Ketten ($\Gamma_{15}^{(-)}, \Gamma_{25}^{(-)}$) oder eine Drehung von Paaren von A-Atomen ($\Gamma_{15}^{(+)}, \Gamma_{25}^{(+)}$), bei denen der Abstand näherungsweise konstant bleibt. d-Elektronen werden aber nur dann angeregt, wenn die Kettenatome gegeneinander schwingen, was einzig für den Mode $\Gamma_{12}^{(+)}$ der Fall ist. Von allen betrachteten optischen Zweigen ist seine Frequenz $\Omega(\Gamma_{12}^{(+)})$ demnach am größten.

Für die Renormierung des Schermoduls wird unter Benutzung der konstanten Zustandsdichte von Cohen et al. ein Ausdruck der Struktur

$$(1.7) \quad \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) = \frac{1}{2}(C_{11}^0 - C_{12}^0) + W_{dI}^S \frac{\Theta_0}{1 - U_{dd}(\Theta_0)} - 3 \left[t + X \frac{\Theta_0}{1 - U_{dd}(\Theta_0)} \right]^2 \cdot \frac{1}{\Omega^2(\Gamma_{12}^{(+)})} .$$

ernhalten, wobei die Temperatur-Abhängigkeit durch die Polarisation $\Theta_0 = -\frac{8}{3} N_0 F_0(r)$ nach (1.5) mit $\alpha=0$ gegeben ist. Das Temperatur-Verhalten wird, wie in der Theorie von Dieterich und Schuster, über $U_{dd} \equiv V_0$, d.i. die d-d-Abschirmung des Schermodus, abgeschwächt. W_{dI}^S steht für die durch s-Elektronen abgeschirmte d-Elektron-Ion-Wechselwirkung und läßt sich als Quadrat eines

Deformationspotentials D interpretieren. Der dritte Term in (1.7) ist der Beitrag der Untergitter-Verzerrung, der über den Kopplungsterm wie auch über die optische Phonon-Frequenz $\Omega(\Gamma_{12}^{(*)})$ temperaturabhängig ist. Zwar wird das "softening" des Schermodes in erster Linie durch d-Elektronen bewirkt, jedoch ist seine Kopplung an die optischen Phononen der Symmetrie $\Gamma_{12}^{(*)}$ nicht vernachlässigbar, was man natürlich für zwei linear miteinander gekoppelte Moden erwarten muß. Anhand von (1.7) wird aber klar, daß der optische Mode *nicht* instabil werden kann, da für hinreichend kleines $\Omega(\Gamma_{12}^{(*)})^2$ *zuvor* der Schermodul verschwindet. Als wichtigstes Ergebnis der Theorie von Sham bleibt daher festzuhalten, daß der einzige temperatur-abhängige optische Mode $\Gamma_{12}^{(*)}$ nicht "weich" wird, noch, wegen seiner nur schwachen Temperatur-Abhängigkeit, allein verantwortlich für die Instabilität des $[110]T_1A$ -Modes ist. Der strukturelle Phasenübergang wird demnach allein durch die Instabilität des akustischen Schermodes bewirkt, welche aber wegen der linearen Kopplung an den optischen Mode von einer Untergitter-Verzerrung der Symmetrie $\Gamma_{12}^{(*)}$ begleitet ist. Dies wird von Neutronen-Streuexperimenten [Shi 71c] voll bestätigt. Die weitere Anwendung der Theorie von Sham auf Nb_3Sn [Hoo 73] liefert quantitative Aussagen über das Verhalten verschiedener Größen in der kubischen und tetragonalen Phase, die in guter Übereinstimmung mit den Experimenten sind. Die Beschreibung des strukturellen Phasenübergangs entspricht derjenigen von Pytte mit dem wichtigen Unterschied, daß zusätzlich zur üblichen harmonischen Verzerrung weitere Terme auf Grund der Untergitter-Verschiebung berücksichtigt werden.

Der eben skizzierten Theorie eng verwandt ist auch die gitterdynamische Formulierung von Meißner [Mei 70a,b,71,73]. Aus einem Funktional der freien Energie $F[\epsilon, T]$, welches nach den Verzerrungen entwickelt wird, erhält man alle statischen Größen. Die Resultate entsprechen denen von Sham.

I.3 Übersicht über die Arbeit

Mit der vorliegenden Arbeit soll nun die Dynamik des strukturellen Phasenübergangs in den $A15$ -Verbindungen, insbesondere die experimentell beobachtete Phononen-Dispersion sowie der dynamische Strukturfaktor, erklärt werden. Einem phänomenologischen Modell, welches in Kapitel II entwickelt

wird, ist in Kapitel III ein mikroskopisches Modell gegenübergestellt.

Im *phänomenologischen Modell* wird der thermodynamische Zustand des Systems charakterisiert einerseits durch elektronische Besetzungszahlen n_i der d-Bänder, andererseits durch die Komponenten ϵ_{ij} der elastischen Verzerrung. Für das gekoppelte System aus d-Bändern und elastischem Gitter wird zunächst in Kap. II.1 eine Entwicklung der freien Energie nach geeigneten, symmetrie-bezogenen Linearkombinationen der n_i bzw. ϵ_{ij} vorgenommen. Eine Elimination der Kopplung läuft auf eine statische Renormierung der elastischen Konstanten hinaus. Die Dynamik des Modells wird anhand gekoppelter Bewegungsgleichung in Kap. II.2 untersucht. Für die elektronische Band-Besetzung wird eine Relaxationsgleichung, für die elastische Verschiebung die übliche Bewegungsgleichung des Gitters angesetzt mit dem einen Unterschied, daß in beiden Fällen die Auslenkung um eine *verzerrte* Referenz-Konfiguration erfolgt, wodurch beide Bewegungsgleichungen miteinander gekoppelt sind. Eigenvektoren und Eigenfrequenzen des gekoppelten Gleichungssystems sind in Anhang A zusammengestellt. Die Lösung, speziell für den $[110]T_1A$ -Schermode, führt auf eine Säkulargleichung für die Frequenzen der gekoppelten Normal-Moden, welche im Detail in Kap. II.3 diskutiert wird. Die gesuchte Dispersion wird aus derselben Säkulargleichung zwanglos erhalten. Kap. II.4 ist den dynamischen Suszeptibilitäten gewidmet, welche bei der Untersuchung der "Antwort" des gekoppelten Systems auf äußere Felder auftreten. Insbesondere die Verschiebungs-Suszeptibilität, deren Komponenten sich in Anhang C für den Schermode finden, hängt eng zusammen mit dem dynamischen Strukturfaktor, dessen mathematische Form ausführlich in Kap. II.5 erörtert wird. Für eine geeignete Parameterwahl wird die gesuchte 3-Peak-Struktur, wie sie das Experiment fordert, erhalten.

In Kapitel III wird nun der Versuch unternommen, eine tiefer gehende Begründung des phänomenologischen Modells im Rahmen einer *mikroskopischen Transporttheorie* zu geben. An die Stelle der d-Bandbesetzung und der elastischen Verzerrungskomponenten treten im mikroskopischen Modell elektronische Dichte-Fluktuationen und Phonon-Normalkoordinaten. Für diese wird in Kap. III.1 der Hamilton-Operator des Systems aus d-Elektronen und akustischen Phononen formuliert und es werden damit in Kap. III.2 die zugehörigen Heisenberg-Bewegungsgleichungen abgeleitet. Nicht-Gleichgewichts-Erwartungs-

werte werden mit geeignet gewählten, fiktiven Störpotentialen definiert, wobei der thermische Erwartungswert der zugehörigen S-Matrix die Rolle eines erzeugenden Funktional übernimmt. Unter Benutzung der Methode der Funktionalableitung werden daraus in Kap. III.3 alle möglichen Korrelations-Funktionen und Vertizes gewonnen. Eine Diskussion der Vertex-Integralgleichungen findet sich in Anhang D. Die exakten Bewegungsgleichungen für den Phonon-Propagator bzw. für den elektronischen Fluktuations-Propagator, nämlich die Phonon-Dyson-Gleichung und die Bethe-Salpeter-Gleichung, sind in Kap. III.4 abgeleitet. Die Integralgleichung für den irreduziblen Streuvertex ist in Anhang E entwickelt; die exakten Selbstenergien und geeignete Näherungen der Propagatoren werden in Anhang F diskutiert. In Kap. III.5 wird die Bethe-Salpeter-Gleichung in eine Transportgleichung vom Typ einer Peierls-Boltzmann-Gleichung umgeschrieben und in Zusammenhang mit der Theorie der linearen Antwort gebracht. Um der Relaxation ins lokale Gleichgewicht Rechnung zu tragen, wird, wie in Anhang G begründet, der Stoßterm geeignet abgeändert und schließlich in Kap. III.6, unter Verwendung der Relaxationszeit-Näherung, eine formale Lösung der modifizierten Transportgleichung angegeben. Die Lösung der Transportgleichung wird entscheidend bei der Berechnung der dynamischen Response-Funktionen benutzt. Insbesondere liefern die Pole der Verschiebungssuszeptibilität wieder die Frequenzen der gekoppelten Normal-Moden in bemerkenswerter Übereinstimmung mit den entsprechenden Resultaten des phänomenologischen Modells.

II. PHÄNOMENOLOGISCHES MODELL

Die vorausgegangene Diskussion der verschiedenen theoretischen Modelle hat gezeigt, daß der für die Gitterinstabilität verantwortliche Mechanismus, ungeachtet des jeweils verwendeten, speziellen Zustandsdichte-Modells, ein Band-Jahn-Teller-Effekt ist. Durch die Verzerrung wird die Entartung der drei in der kubischen Phase äquivalenten d_g -Bänder (teilweise) aufgehoben. Elektronische Umverteilungsprozesse zwischen den gegeneinander verschobenen d-Bändern bewirken die Einstellung eines neuen, der verzerrten Konfiguration angepaßten Gleichgewichtszustandes. Die daraus resultierende Energieabsenkung stabilisiert unterhalb einer gewissen Temperatur $T=T_m$, bei welcher der displazive Phasenübergang erfolgt, die tetragonal verzerrte Phase.

Dieser Aspekt ist charakteristisch für fast alle der in der Einleitung vorgestellten theoretischen Modelle der Al5-Verbindungen. Die Umbesetzung in den aufgespaltenen Elektronenbändern tritt besonders deutlich zutage in den Zustandsdichte-Modellen von Labbé und Friedel sowie Cohen, Cody und Halloran, spielt aber auch in den dynamischen Modellen von Pytte oder Sham eine Rolle. In diesen Theorien wird die Lage des Fermi-Niveaus für die verzerrte Phase über eine statische Gleichgewichts-Bedingung bei konstant gehaltener Zahl der d-Elektronen ermittelt. In den Formulierungen mit Hilfe Greenscher Funktionen, die von Dieterich und Schuster, Barišić oder auch Horovitz et al. benutzt werden, ist diese Elektronen-Bilanz weniger offensichtlich, da die großkanonische Gesamtheit, also ein festgehaltenes chemisches Potential, verwendet wird. Obgleich in allen diesen Theorien die d-Bänder entkoppelt sind, d.h. die Interketten-Streuung ignoriert wird, welche für eine Einstellung des elektronischen Gleichgewichts-Zustands gerade wesentlich ist, wird indirekt eine Kopplung der Bänder durch die Annahme eines gemeinsamen Fermi-Niveaus $E_F(T)$ erzwungen. Dies ist ganz entschieden ein *statischer* Effekt. Auch bei verschwindendem Überlapp der d-Elektronen orthogonaler Ketten wird im Limes beliebig langer Zeiten der Ausgleich zwischen den Bändern hergestellt. Die Weger-schen Bandstruktur-Rechnungen und insbesondere die Untersuchung des Modells gekoppelter linearer Ketten [Weg 70, Gol 71,72] haben gezeigt, daß die Interketten-Wechselwirkung durchaus nicht vernachlässigbar ist. Deshalb soll nun anhand eines einfachen phänomenologischen Modells die

Dynamik dieser elektronischen Umverteilungsprozesse unter Berücksichtigung der Kopplung an das elastische Gitter studiert werden. Eine mikroskopische Begründung wird dann in Kapitel III im Rahmen einer Transporttheorie für das Elektron-Phonon-System gegeben werden. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch ein dynamisches Modell die beobachtete Dispersion des $[110]T_1A$ -Phonon-Zweiges sowie den "zentralen Peak" der A15-Verbindungen zu erklären.

II.1 Ansatz für die freie Energie

Charakteristisch für die A15-Struktur ist das System orthogonaler Ketten entsprechend den drei Raumrichtungen (Fig. 8a). Diesem Kettensystem sind drei d-Bänder zugeordnet, von denen jedoch nicht mehr, wie etwa im Modell von Labbé und Friedel, vorausgesetzt wird, daß sie von einander entkoppelt sind. Interband-Übergänge, die in allen anderen Theorien über die A15-Verbindungen vernachlässigt werden, sind hier geradezu gefordert. Vorausgesetzt wird lediglich die Erhaltung der Gesamtzahl n_d der d-Elektronen. Dies bedeutet aber eine Ignorierung der s-d-Streuung. Da aber die s-Elektronen nur eine die jeweilige Phase stabilisierende Wirkung haben, was sich in anharmonischen Beiträgen zur elastischen Energie [Bar 67] und in einer Abschirmung der d-Elektronen äußert, jedoch für die Dynamik des Phasenübergangs keine wesentliche Rolle spielen, kann sogar von der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den d-Elektronen näherungsweise abgesehen werden. Interband-Prozesse der d-Elektronen untereinander betrachtet. Die Auffüllung der drei d-Bänder wird durch die elektronischen Besetzungszahlen n_i ($i=x,y,z$) beschrieben, wobei wegen der Konstanz der d-Elektronen

$$(2.1) \quad n_d = \sum_i n_i$$

ist. Bedeutsam für das Transformationsverhalten der n_i ist, daß sie spiegel-invariant sind.

Der Verzerrungszustand des elastischen Gitters, an welches das d-Band-System ankoppelt, wird seinerseits durch die Komponenten des Verzerrungstensors ϵ_{ij} gekennzeichnet. Diese sind definiert als symmetrisierte Ableitungen der Verschiebung $\underline{u}$

$$(2.2) \quad \epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) = \epsilon_{ji} .$$

Auf Grund der Symmetrie besitzt dieser Tensor 2.Stufe nur 6 unabhängige

Komponenten. Somit wird durch (n_x, n_y, n_z) sowie $(\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz}, \epsilon_{yz}, \epsilon_{zx}, \epsilon_{xy})$ der thermodynamische Zustand unseres Systems charakterisiert.

In der Hochtemperatur-Phase ist die Symmetrie des A15-Gitters bestimmt durch die Raumgruppe O_h^3 (Pm3n), die der Tieftemperatur-Phase dagegen durch die Raumgruppe D_{4h}^9 (P4₂/mmc), welche eine Untergruppe von O_h^3 ist und nur noch diejenigen Symmetrie-Operationen enthält, welche die Ketten invariant lassen [Weg 70]. Der Übergang von der kubischen in die tetragonal verzerrte Struktur ist demzufolge mit einer Symmetrie-Erniedrigung verknüpft.

Es ist nun zweckmäßig, anstelle der kartesischen Komponenten n_i und ϵ_{ij} geeignete Linearkombinationen zu benutzen, die der kubischen Symmetrie angepaßt sind. Dazu ist es notwendig, das Transformationsverhalten dieser Größen bezüglich der Symmetrie-Elemente der kubischen Gruppe zu kennen. Während die elektronische Bandbesetzung n_i sich nach der Darstellung $A_{1g} \oplus E_g$ ($\Gamma_1^{(+)}, \Gamma_{12}^{(+)}$) transformiert, ist das Transformationsverhalten der Komponenten des Verzerrungstensors ϵ_{ij} durch die Darstellung $A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{2g}$ ($\Gamma_1^{(+)}, \Gamma_{12}^{(+)}, \Gamma_{25}^{(+)}$) bestimmt. Man wählt deshalb als Basisfunktionen für die irreduziblen Darstellungen A_{1g} , E_g und T_{2g} die folgenden symmetrie-angepaßten Linearkombinationen

$$\begin{aligned}
 A_{1g} \quad n_1 &= (n_x + n_y + n_z)/\sqrt{3} & \epsilon_1 &= (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz})/\sqrt{3} \\
 E_g \quad \left\{ \begin{array}{l} n_2 = (n_x - n_y)/\sqrt{2} \\ n_3 = (2n_z - n_x - n_y)/\sqrt{6} \end{array} \right. & \begin{array}{l} \epsilon_2 = (\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})/\sqrt{2} \\ \epsilon_3 = (2\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})/\sqrt{6} \end{array} \\
 (2.3) & & & \\
 T_{2g} \quad \left\{ \begin{array}{l} \epsilon_4 = (\epsilon_{yz} + \epsilon_{zy})/\sqrt{2} \\ \epsilon_5 = (\epsilon_{zx} + \epsilon_{xz})/\sqrt{2} \\ \epsilon_6 = (\epsilon_{xy} + \epsilon_{yx})/\sqrt{2} \end{array} \right. & & &
 \end{aligned}$$

ϵ_1 beschreibt eine Dilatation, d.h. eine isotrope Verzerrung, und gehört zur 1-dimensionalen Darstellung A_{1g} . ϵ_2 ist eine orthorhombische, ϵ_3 eine tetragonale Verzerrung. Durch (ϵ_2, ϵ_3) wird der 2-dimensionale Unterraum der uniaxialen Verzerrungen, der sich nach der E_g -Darstellung transformiert, aufgespannt. Und schließlich wird durch die symmetrischen Scherdeformationen $(\epsilon_4, \epsilon_5, \epsilon_6)$ ein 3-dimensionaler Unterraum der Darstellung T_{2g}

aufgespannt. Eine analoge Interpretation ist für die Bandbesetzungen n_1 und (n_2, n_3) möglich.

Die Entwicklung der freien Energiedichte $F(\epsilon, n)$ des gekoppelten Systems aus d-Elektronen und elastischem Gitter wird zweckmäßigerweise nach Potenzen der symmetrie-angepaßten Komponenten (2.3) vorgenommen. Die freie Energiedichte des elastischen Gitters ist in niedrigster Ordnung gegeben durch

$$(2.4) \quad F_G(\epsilon) = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} c_{ijkl}^0 \epsilon_{ij} \epsilon_{kl}$$

Da es in der kubischen Symmetrie nur drei unabhängige elastische Konstanten 2. Ordnung gibt, erhält man mit $(i, j = x, y, z)$ [Lan 65, Lud 70]

$$(2.5) \quad \begin{aligned} c_{11}^0 &\equiv c_{11,11}^0 \\ c_{12}^0 &\equiv c_{11,22}^0 \quad (i \neq j) \\ c_{44}^0 &\equiv c_{12,12}^0 = c_{12,21}^0 = c_{21,12}^0 = c_{21,21}^0 \quad (i \neq j) \end{aligned}$$

für (2.4) unter Benutzung von (2.3)

$$(2.6) \quad F_G(\epsilon) = \frac{1}{2} (c_{11}^0 + 2c_{12}^0) \epsilon_1^2 + \frac{1}{2} (c_{11}^0 - c_{12}^0) (\epsilon_2^2 + \epsilon_3^2) + c_{44}^0 (\epsilon_4^2 + \epsilon_5^2 + \epsilon_6^2)$$

Der Kompressionsmodul $\frac{1}{3}(c_{11}^0 + 2c_{12}^0)$ beschreibt die elastischen Eigenschaften des kubischen Gitters unter hydrostatischem Druck, der Schermodul $\frac{1}{2}(c_{11}^0 - c_{12}^0)$ tritt auf bei volumerhaltenden Deformationen, bei denen die Winkel zwischen den Kristallachsen erhalten bleiben, was für Scherungen, die mit c_{44}^0 verknüpft sind, nicht der Fall ist. Die Stabilität des Gitters ist nur gewährleistet, solange alle drei Moduln positiv sind.

Der Beitrag des d-Band-Systems zur freien Energie ist in niedrigster Ordnung gegeben durch die Invarianten 2.Ordnung $I_2(n_\alpha)$ ($\alpha=2,3$)

$$(2.7) \quad F_d(n) = \frac{1}{2Z} (n_2^2 + n_3^2)$$

Wegen der Erhaltung der d-Elektronen in den drei Bändern wird der zu $n_1^2 = \frac{1}{3}n_d^2$ proportionale Term, welcher nur einen konstanten Beitrag zur freien Energie liefert, unterdrückt. $Z=Z(T)$ repräsentiert eine effektive Zustandsdichte, deren Temperaturabhängigkeit durch die genaue Form der d-Bänder festgelegt ist. Für die vorliegende phänomenologische Theorie wird der Temperaturverlauf der Größe $Z(T)$ durch Anpassung der renormierten elastischen Moduln an die experimentellen Werte bestimmt. Für die vorliegende Bandstruktur soll $Z(T)$ monoton mit der Temperatur zunehmen.

Es sei in diesem Zusammenhang vermerkt, daß zur Stabilisierung der tetragonal verzernten Phase, deren Behandlung allerdings über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht, Invarianten höherer Ordnung $I_n(n_\alpha)$ - das sind homogene Funktionen n-ter Ordnung in den n_α , welche invariant bleiben unter allen möglichen Symmetrioperationen - hinzugenommen werden müssen. Im Sinne des Modells von Labbé und Friedel [Lab 66b], wonach die tetragonale Verzerrung auf elektronische Umverteilungsprozesse in den d-Bändern allein zurückgeführt wird, genügt es bereits, die kubischen und quartischen Invarianten in den n_α zu berücksichtigen, nämlich

$$(2.8) \quad \begin{aligned} F_d^{(3)}(n) &= K (n_3^3 - 3 n_3 n_2^2) \\ F_d^{(4)}(n) &= K' (n_2^2 + n_3^2)^2 \end{aligned}$$

Für den Kopplungsterm $F_{G-d}(\epsilon, n)$ läßt sich zunächst allgemein eine Entwicklung nach Potenzen der symmetrie-adaptierten Verzerrungskomponenten ϵ_α und der Bandbesetzung n_β angeben

$$(2.9) \quad F_{G-d}(\epsilon, n) = \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}^{(0)} \epsilon_\alpha n_\beta + \sum_{\alpha\beta\gamma} D_{\alpha\beta\gamma}^{(1)} \epsilon_\alpha \epsilon_\beta n_\gamma + \sum_{\alpha\beta\gamma} D_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} \epsilon_\alpha n_\beta n_\gamma + \dots$$

Anhand der Symmetrie läßt sich jedoch entscheiden, welche der Koeffizienten $D_{\alpha\beta\gamma}^{(n)}$ nicht verschwinden. Da $F_{G-d}(\epsilon, n)$ selbst eine Invariante sein muß, verbleiben nur die Koeffizienten derjenigen symmetrischen Potenzprodukte, welche ihrerseits invariant gegenüber allen Symmetrioperationen sind. Üblicherweise ist in (2.9) der Kopplungsterm niedrigster Ordnung dominierend. Sieht man von n_1 ab, so transformieren sich die Komponenten n_α und ϵ_α ($\alpha=2,3$) nach der gleichen irreduziblen Darstellung E_g , weshalb eine lineare Kopplung zwischen ihnen möglich ist. Man erhält in niedrigster Ordnung für (2.9)

(2.10)

$$F_{G-d}(\epsilon, n) = D (\epsilon_2 n_2 + \epsilon_3 n_3)$$

Der Parameter D läßt sich als Deformationspotential deuten entsprechend der Verschiebung der Bandkanten $\delta E_i = D \epsilon_{ij}$ auf Grund einer uniaxialen Verzerrung ϵ_{ij} , wofür das Modell starrer Bänder die Begründung liefert.

Wie in der vorausgegangenen Diskussion gezeigt wurde, ist es sinnvoll, als Ordnungsparameter des Phasenübergangs die tetragonale Verzerrung $\epsilon = \sqrt{\frac{2}{3}} \epsilon_3$ (vgl. Gl. (1.1)) zu wählen. Wegen der linearen Kopplung zwischen ϵ_α

und n_α ist es jedoch gleichermaßen möglich, die "tetragonale" d-Bandbesetzung n_3 als Ordnungsparameter zu benutzen, da ϵ_3 wie n_3 die gleiche Symmetrie und damit dasselbe Temperaturverhalten besitzen. (Siehe [Reh 73]) Die gesamte freie Energiedichte $F(\epsilon, n)$ des gekoppelten Systems von d-Elektronen und elastischem Gitter setzt sich additiv zusammen aus den drei Termen (2.6), (2.7) und (2.10). Für die folgenden Überlegungen ist es zweckmäßig, für die in (2.6) vorkommenden Kombinationen der elastischen Konstanten neue Größen einzuführen

$$\begin{aligned}
 (2.11) \quad C_{11}^{(n)} &= (C_{11}^0 + 2C_{12}^0) \\
 C_{22}^{(n)} &= C_{33}^{(n)} = (C_{11}^0 - C_{12}^0) \\
 C_{44}^{(n)} &= C_{55}^{(n)} = C_{66}^{(n)} = 2C_{44}^0 .
 \end{aligned}$$

Der Index n weist darauf hin, daß die elastischen Konstanten $C_{\alpha\alpha}^{(n)}$ aus der freien Energie F erhalten werden unter der Bedingung $n_\alpha = 0$.

Im Sinne der Thermodynamik ist die zur d-Band-Besetzung n_α "konjugierte Kraft" das elektronische Potential μ_α , mit dem Gleichgewichtswert

$$(2.12) \quad \mu_\alpha = \frac{\partial F}{\partial n_\alpha} = \frac{1}{Z} n_\alpha + D \epsilon_\alpha \quad (\alpha = 2, 3) ;$$

entsprechend ist die elastische Spannung σ_α , mit dem Gleichgewichtswert

$$(2.13) \quad \sigma_\alpha = \frac{\partial F}{\partial \epsilon_\alpha} = C_{\alpha\alpha}^{(n)} \epsilon_\alpha + D (\delta_{\alpha 2} + \delta_{\alpha 3}) n_\alpha \quad (\alpha = 1, \dots, 6)$$

die zur Verzerrung ϵ_α "konjugierte Kraft". Für den spannungslosen Zustand $\sigma_\alpha = 0$ würde sich einerseits eine der elektronischen Bandbesetzung entsprechende Verzerrung des Gitters einstellen ($\alpha = 2, 3$)

$$(2.14) \quad C_{\alpha\alpha}^{(n)} \epsilon_\alpha(n) = -D n_\alpha \quad (\sigma_\alpha = 0) ;$$

andererseits sind jedoch die elastischen Konstanten $C_{\alpha\alpha}^{(n)}$, die üblicherweise gemessen werden, diejenigen mit $\mu_\alpha = 0$, d.h. der elektronische Zustand n_α kann sich der jeweiligen von außen vorgegebenen Verzerrung anpassen ($\alpha = 2, 3$)

$$(2.15) \quad n_\alpha(\epsilon) = -Z D \epsilon_\alpha \quad (\mu_\alpha = 0) .$$

Für $\mu_v = 0$ folgt aus (2.13) und (2.15) sofort

$$(2.16) \quad \sigma_\alpha = [C_{\alpha\alpha}^{(n)} - Z D^2 (\delta_{\alpha 2} + \delta_{\alpha 3})] \epsilon_\alpha \equiv C_{\alpha\alpha}^{(\mu)} \epsilon_\alpha$$

Dies ist ein Sonderfall der allgemeinen thermodynamischen Relation [Reh 73]

$$(2.17) \quad C_{\alpha\beta}^{(\mu)} - C_{\alpha\beta}^{(n)} = - \sum_{\delta\delta'} \left(\frac{\partial^2 F_{G-d}}{\partial \epsilon_\alpha \partial \eta_\delta} \right) \chi_{\delta\delta'}^{(\epsilon)} \left(\frac{\partial^2 F_{G-d}}{\partial \epsilon_\beta \partial \eta_{\delta'}} \right),$$

wobei $\chi_{\delta\delta'}^{(\epsilon)}$ die elektronische Suszeptibilität bei festgehaltener Verzerrung ϵ_v ist

$$(2.18) \quad \chi_{\delta\delta'}^{(\epsilon)} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta_\delta \partial \eta_{\delta'}} \right)_\epsilon^{-1} = Z \delta_{\delta\delta'} \quad (\delta, \delta' = 2, 3)$$

D.h. auf Grund der einfachen Struktur des Kopplungsterms (2.10) wird nur der Schermodul $C_{22}^{(n)} = C_{33}^{(n)}$ renormiert, während der Kompressionsmodul $C_{11}^{(n)}$ sowie die Moduln $C_{44}^{(n)} = C_{55}^{(n)} = C_{66}^{(n)}$ unverändert bleiben.

Mit (2.11) folgen aus (2.13) die renormierten elastischen Konstanten

$$(2.19) \quad \boxed{\begin{aligned} \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) &= \frac{1}{2} (C_{11}^0 - C_{12}^0) - \frac{1}{2} Z D^2 \\ \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) &= \frac{1}{3} (C_{11}^0 + 2C_{12}^0) \\ C_{44} &= C_{44}^0 \end{aligned}},$$

wobei der Index μ unterdrückt ist. Offensichtlich verschwindet für eine hinreichend große, effektive Zustandsdichte $Z = Z(T)$ der temperaturabhängige Schermodul $\frac{1}{2} (C_{11} - C_{12})$ und gibt somit Anlaß zu einer Gitterinstabilität, sofern nur $Z(0) D^2 > (C_{11}^0 - C_{12}^0)$. Die kubische Phase selbst wird also bei der Unterkühlungstemperatur $T_{SC} \lesssim T_m$, welche bestimmt ist durch

$$(2.20) \quad (C_{11}^0 - C_{12}^0) - Z(T_{SC}) D^2 = 0,$$

instabil.

Die im Rahmen dieses phänomenologischen Modells gefundene Renormierung (2.19) ist verträglich mit der von Rehwald et al. [Reh 72] gemessenen Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten (Fig. 4b); der Temperaturverlauf der Größe $Z(T) \cdot D^2$ wird nun angepaßt an die experimentell ermittelte Abnahme der Schallgeschwindigkeit des $[110] T_1 A$ -Schermoden beim Abkühlen. Sei $v_0^2 = (C_{11}^0 - C_{12}^0)/2\rho$ die "freie" und $v^2(T) = (C_{11} - C_{12})/2\rho$ die renormierte

Schallgeschwindigkeit des betreffenden Schermodes, so gilt wegen (2.19) offensichtlich

$$(2.21) \quad \frac{Z(\tau) D^2}{2g} = (v_0^2 - v^2(\tau)) = v_0^2 \left(1 - \frac{v^2(\tau)}{v_0^2}\right) .$$

Auf diese Weise wird über die Renormierung der Schallgeschwindigkeit die Temperatur-Abhängigkeit in das vorliegende phänomenologische Modell empirisch eingeführt. Den aus Messungen der Schallgeschwindigkeit [Reh 72] herausgezogenen Verlauf von v/v_0 mit der Temperatur zeigt Fig. 11.

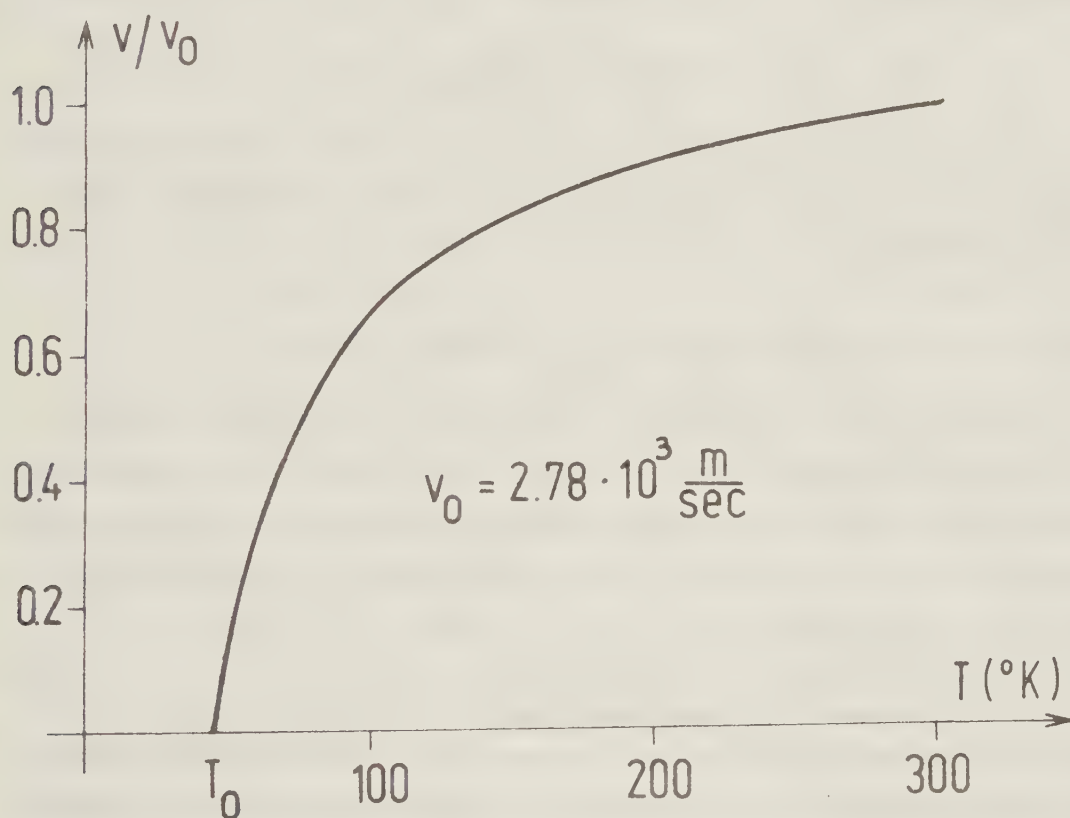


Fig. 11 : Temperaturverlauf der Schallgeschwindigkeit des $[110] T_1 A$ -Modes, normiert auf $v_0 = v(300)$; nach Messungen von Rehwald et al [Reh 72].

Eine gewisse Schwierigkeit liegt nun darin, daß es sich bei den über die freie Energie bestimmten, statischen, elastischen Konstanten um die *isothermen* Größen $c^{(T)}$ handelt, während bei Ultraschall-Experimenten immer die *adiabatischen* elastischen Konstanten $c^{(s)}$ gemessen werden, solange sich die elastische Verzerrung schnell genug ändert im Vergleich zur Einstellung des lokalen thermischen Gleichgewichts.

Der Unterschied zwischen dem adiabatischen und dem isothermen Response ist durch eine allgemeine thermodynamische Relation, analog Gl. (2.17), gegeben [Fed 71]

$$(2.22) \quad \chi_{\alpha\beta}^{(s)-1} - \chi_{\alpha\beta}^{(T)-1} = \frac{T}{C_V} \sum_{\alpha'\beta'} \chi_{\alpha\alpha'}^{(T)-1} \left(\frac{\partial \epsilon_{\alpha'}}{\partial T} \right) \chi_{\beta\beta'}^{(T)-1} \left(\frac{\partial \epsilon_{\beta'}}{\partial T} \right) .$$

C_V ist die spezifische Wärme bei festgehaltener Verzerrung, d.h. bei konstantem Volumen. Da $\alpha_f \equiv \left(\frac{d\epsilon_f}{dT} \right)$ ($f=1,2,3$) der thermische Ausdehnungskoeffizient ist, und die in (2.22) vorkommenden inversen elastischen Suszeptibilitäten gleich den entsprechenden elastischen Konstanten sind

$$(2.23) \quad \chi_{\alpha\beta}^{(s)-1} = \left(\frac{\partial \sigma_\alpha}{\partial \epsilon_\beta} \right)_s = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta} \right)_s = C_{\alpha\beta}^{(s)}$$

(eine analoge Beziehung gilt für die isothermen Größen), erhält man für den Unterschied zwischen adiabatischen und isothermen elastischen Konstanten [Weh 71, Reh 73]

$$(2.24) \quad C_{\alpha\beta}^{(s)} - C_{\alpha\beta}^{(T)} = \frac{T}{C_V} \sum_{\alpha'\beta'} C_{\alpha\alpha'}^{(T)} \alpha_{\alpha'} C_{\beta\beta'}^{(T)} \alpha_{\beta'} .$$

Im allgemeinen ist diese Differenz klein, sie ist sogar null für alle diejenigen Verzerrungen, welche nicht mit einer thermischen Ausdehnung verknüpft sind, d.h. für alle Scher-Moden der kubischen Phase. Dies gilt insbesondere für den Schermodul $\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$, für den (2.24) auf Grund der Symmetrien (2.5) verschwindet. Für die TA-Moden ist die Unterscheidung zwischen adiabatisch und isotherm belanglos, weil für sie (2.24) verschwindet. Für die LA-Moden wird dies näherungsweise angenommen, sodaß (2.19) auch für die entsprechenden adiabatischen elastischen Moduln übernommen werden darf. Allerdings ist dies für den Kompressionsmodul eine Annahme.

II.2 Gekoppelte Bewegungsgleichungen

Um nun die Dynamik des Modells zu studieren, werden Bewegungsgleichungen für n_α und ϵ_α konstruiert.

Für die Größen n_α wird eine einfache Relaxation vom Debyeschen Typ angenommen; die elektronische d-Band-Besetzung n_α hat die Tendenz, gegen den momentanen, lokalen Gleichgewichtswert (2.15), der zu einer verzerrten Konfiguration des Gitters gehört, zu relaxieren. Die Struktur der Relaxationsgleichung wird am übersichtlichsten in der symmetrie-adaptier-

ten Basis (2.3)

(2.25)

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{\alpha} = -\gamma_{\alpha} (n_{\alpha} - n_{\alpha}(\epsilon))$$

Dabei ist $\gamma_{\alpha} = \gamma(\delta_{\alpha 2} + \delta_{\alpha 3})$ eine elektronische Interband-Relaxationsfrequenz, deren Wert durch Anpassung der Dispersionskurve noch festgelegt werden wird. Da $\gamma_1 = 0$, trägt $\dot{n}_1 = 0$ der Erhaltung der d-Elektronenzahl (2.1) Rechnung. Die Gleichungen für $\alpha=2,3$ beschreiben die Relaxation der "orthorhombischen" bzw. "tetragonalen" Konfigurationen n_{α} .

Für $D=0$ hat das vom elastischen Gitter entkoppelte, elektronische System drei Eigenwerte, die natürlich beim Übergang zur kartesischen Basis erhalten bleiben. Zum Eigenwert $\omega=0$ gehört der Eigenvektor $(111)/\sqrt{3}$, durch den eine gleichmäßige Besetzung der drei d-Bänder n_i ($i=x,y,z$) beschrieben wird. Zum zweifach entarteten Eigenwert $\omega = -i\gamma$ gehören die Eigenvektoren $(1\bar{1}0)/\sqrt{2}$ und $(\bar{1}\bar{1}2)/\sqrt{6}$. Eine Ankopplung der d-Elektronen an das elastische Gitter bewirkt eine Modifikation der Eigenwerte $\omega = -i\gamma$.

Für das elastische Gitter wird die übliche Bewegungsgleichung aufgestellt. Allerdings erfolgt auch hier, in Analogie zu (2.25), die Auslenkung um eine verzerrte Referenz-Konfiguration, entsprechend der jeweiligen d-Band-Besetzung (2.14). Es ist in diesem Fall zweckmäßiger, die Bewegungsgleichung für eine kartesische Basis zu formulieren; der Zusammenhang mit der Basis (2.3) ist offensichtlich

(2.26)

$$\rho \frac{\partial^2}{\partial t^2} u_i = \sum_{l,j,k} \nabla_l c_{il,jk}^0 (\epsilon_{jk} - \epsilon_{jk}(n))$$

Die elastischen Verschiebungskomponenten $u_i(\underline{x})$ sind mit dem Verzerrungstensor ϵ_{ij} über die Gleichung (2.2) verknüpft. ρ ist die Massendichte; bei den $c_{il,jk}^0$ handelt es sich um die adiabatischen, elastischen Moduln (2.5). Sofern die Kopplung an das elektronische System unterdrückt wird, sind die Lösungen von (2.26) die bekannten elastischen Wellen für die Hauptausbreitungsrichtungen des kubischen Kristalls [Lud 70]. Durch die Kopplung werden jedoch die drei (jeweils doppelt entarteten) Eigenfrequenzen modifiziert.

Der Übergang zur Fourier-Transformierten liefert anstelle von (2.25) und (2.26) das gekoppelte Gleichungssystem

(2.27a)

$$\underline{\underline{A}}(\omega) \cdot \underline{n} + \underline{\underline{B}}(q) \cdot \underline{u} = 0$$

(2.27b)

$$\underline{\underline{C}}(q) \cdot \underline{n} + \underline{\underline{D}}(\omega^2, q^2) \cdot \underline{u} = 0$$

wobei die 3x3 Matrizen $\underline{\underline{A}}, \underline{\underline{B}}, \underline{\underline{C}}$ und $\underline{\underline{D}}$ wie folgt definiert sind

$$\begin{aligned} A_{ij}(\omega) &= \omega \delta_{ij} + i\alpha Q_{ij}(1) \\ B_{ij}(q) &= -\beta Z D Q_{ij}(q) \\ C_{ij}(q) &= i D Q_{ji}(q) \\ D_{ij}(\omega^2, q^2) &= \beta \omega^2 \delta_{ij} - \sum_k c_{ijk}^0 q_k q_k \end{aligned}$$

Die Matrix

$$(2.29) \quad Q_{ij}(p) = (\delta_{ij} - \frac{1}{3}) p_j$$

kommt ins Spiel beim Übergang zur kartesischen Basis. $\underline{Q}(p)$ kann nicht invertiert werden, da $\det \underline{Q} = 0$. Das homogene Gleichungssystem (2.27) läßt sich für beliebig vorgegebene Wellenvektoren $\underline{q}$ im allgemeinen nicht in geschlossener Form lösen. Es existiert immer ein Mode $\Omega_{R1} = 0$, der dem Erhaltungssatz (2.1) entspricht. Für spezielle $\underline{q}$ -Vektoren entlang den Hauptausbreitungsrichtungen des kubischen Kristalls ist jeweils eine gewisse Anzahl von Moden entkoppelt, die restlichen Moden sind jeweils paarweise gekoppelt mit einem der Relaxationsmoden $\Omega_{R2/3}$, nämlich:

Ausbreitungsrichtung	ungekoppelt	gekoppelt
[100]	$R_1, R_2, T_1 A, T_2 A$	(R_3, LA)
[110]	$R_1, T_2 A$	$(R_2, T_1 A), (R_3, LA)$
[111]	R_1, LA	$(R_2, T_1 A), (R_3, T_2 A)$

Für die Frequenzen der gekoppelten Normal-Moden ergibt sich jeweils eine kubische Säkulargleichung der Form

(2.30)

$$(\omega + i\gamma)(\Omega_\lambda^0(q)^2 - \omega^2) = i\gamma(\Omega_\lambda^0(q)^2 - \Omega_\lambda(q)^2)$$

Dabei ist $\Omega_\lambda^0(q)$ die ungestörte und $\Omega_\lambda(q)$ die nach (2.19) renormierte Frequenz der elastischen Moden mit Wellenvektor $\underline{q}$ und Polarisation λ . Die Details bezüglich des Gleichungssystems (2.27) finden sich in Anhang A. Für die elastische Instabilität interessiert nur der [110] $T_1 A$ -Schermode mit $\underline{q} \parallel [110]$ und $\underline{u} \parallel [\bar{1}\bar{1}0]$. Wegen $q_x = q_y = q/\sqrt{2}$ und $u_x = -u_y = u/\sqrt{2}$ hat der Verzerrungstensor nur die beiden nicht-verschwindenden Komponenten

(2.31)

$$\epsilon_{xx} = -\epsilon_{yy} = \frac{i}{2} q u$$

Wegen (2.3) ist damit insbesondere $\epsilon_2 = i\eta/\sqrt{2}$ sowie $\epsilon_1 = \epsilon_3 = 0$. (2.27) reduziert sich damit auf das gekoppelte Gleichungssystem

$$(2.32) \quad \begin{aligned} (\omega + i\gamma) n - \gamma Z D q u &= 0 \\ \frac{i}{2} D q n + (\gamma \omega^2 - \frac{1}{2} (c_{11}^0 - c_{12}^0) q^2) u &= 0 \end{aligned}$$

dessen Lösbarkeits-Bedingung auf die Säkulargleichung (2.30) führt. Mit $\lambda = T_1 A$ und $\delta_{TA}^2(q) \equiv \frac{1}{2\gamma} Z D^2 q^2$ sind die entsprechenden Frequenzen folgendermaßen definiert

$$(2.33) \quad \Omega_{TA}^0(q)^2 = \frac{1}{2\gamma} (c_{11}^0 - c_{12}^0) q^2 \quad \Omega_{TA}(q)^2 = \Omega_{TA}^0(q)^2 - \delta_{TA}^2(q)$$

Die renormierte Frequenz Ω_{TA} ist über die effektive Zustandsdichte $Z = Z(T)$ selbst temperaturabhängig und geht gegen null für $T = T_{SC}$ gemäß (2.20). Da der renormierte elastische Schermodul $\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$, (2.19), und damit auch Ω_{TA} aus statischen Messungen bestimmt werden, ist die elektronische Interband-Relaxationsfrequenz γ der einzige Modell-Parameter, der angepaßt werden kann.

II.3 Säkulargleichung der gekoppelten Moden und Phonon-Dispersion

Da sich die folgende Diskussion der Säkulargleichung (2.30) auf den Fall $\lambda = T_1 A$ mit $q \parallel [110]$ beschränkt, wird der Polarisations-Index λ von nun an unterdrückt. Die Wurzeln der kubischen Gleichung liefern drei, im allgemeinen komplexe Frequenzen $\omega = \Omega^{(i)}(q)$ ($i=1,2,3$) für die gekoppelten Normal-Moden, von denen einer als Relaxations-Mode und die beiden andern als Phonon-Moden interpretiert werden können, zumindest für $q \rightarrow 0$. Diese Klassifizierung ist vor allem dann problematisch, wenn alle drei Moden überdämpft, d.h. nicht-propagierend, sind.

Im allgemeinen lassen sich die Frequenzen $\Omega^{(i)}(q)$ als Funktionen von q sinnvollerweise nur numerisch berechnen. Es ist allerdings möglich, für bestimmte Spezialfälle, nämlich für (i) $q \rightarrow 0$, (ii) $\gamma \gg \omega$, (iii) $T \gg T_{SC}$ und (iv) $T = T_{SC}$ exakte Lösungen von (2.30) anzugeben, um die herum gegebenenfalls entwickelt werden kann. Anhand der algebraischen Relationen

$$(2.34) \quad \Omega^{(1)} \cdot \Omega^{(2)} \cdot \Omega^{(3)} = -i\gamma \Omega^2 \quad \Omega^{(1)} + \Omega^{(2)} + \Omega^{(3)} = -i\gamma$$

läßt sich die Güte dieser Näherung überprüfen. Es ist nun zweckmäßig, zu den dimensionslosen Größen

$$(2.35) \quad x \equiv \frac{\Omega^0(q)}{\gamma} \quad y \equiv \frac{\omega}{\gamma} \quad \alpha \equiv 1 - \left(\frac{\Omega}{\Omega^0}\right)^2 \equiv 1 - \beta^2$$

überzugehen, mit denen sich die Säkulargleichung (2.30) schreibt als

$$(2.36) \quad (y+i)(x^2 - y^2) - i\alpha x^2 = 0$$

Die Größe α hängt über Ω von der Temperatur T ab und nimmt von null bei Raumtemperatur monoton zu auf den Wert eins bei der unteren Stabilitätsgrenze $T=T_{SC}$.

Für die kubische Gleichung (2.36) sollen zunächst für die genannten Grenzfälle exakte Lösungen $y=y(x;\alpha)$ angegeben werden.

(i) Für $q \rightarrow 0$, d.h. für $x=0$ und $\alpha=1$, reduziert sich (2.36) auf die Gleichung $(y+i)y^2=0$, deren Lösungen offensichtlich

$$(2.37) \quad y_{1/2} = 0 \quad y_3 = -i$$

sind. Demnach verschwinden im Grenzfall langer Wellen die beiden Phonon-Moden $\Omega^{(1,2)}(q \rightarrow 0)$, während der Relaxations-Mode $\Omega^{(3)}$ den Wert $-i\gamma$ wie für abgeschaltete Kopplung ($D=0$) annimmt.

(ii) Sofern $\gamma \gg \omega$, d.h. $y \ll 1$, ist, werden ungedämpfte, renormierte Phonon-Moden erhalten mit $y_{1/2} = \pm x$ bzw. $\Omega^{(1,2)}(q) = \pm \Omega(q) = \pm vq$, die renormierte Geschwindigkeit v verschwindet bei $T=T_{SC}$ gemäß (2.21).

(iii) Bei Raumtemperatur ($T=300$ K), wo die Renormierung null ist, also $\Omega = \Omega^0$ bzw. $\alpha = 0$ ist, vereinfacht sich (2.36) auf

$$(2.38) \quad (y+i)(x^2 - y^2) = 0$$

Als Lösungen erhält man neben dem ungestörten Relaxations-Mode $y_3 = -i$ nunmehr die "freien" Phonon-Moden $y_{1/2} = \pm x$ bzw. $\Omega^{(1,2)}(q) = \pm \Omega^0(q)$. Eine lineare Entwicklung um die exakten Lösungen liefert

$$(2.39) \quad y_{1/2} \approx \pm x \left(1 - \frac{\alpha}{2} \frac{1}{1+x^2}\right) - i \frac{\alpha}{2} \frac{x^2}{1+x^2}$$

$$y_3 \approx -i \left(1 - \alpha \frac{x^2}{1+x^2}\right)$$

Offensichtlich nimmt die Dämpfung der Phonon-Moden auf Kosten des Re-

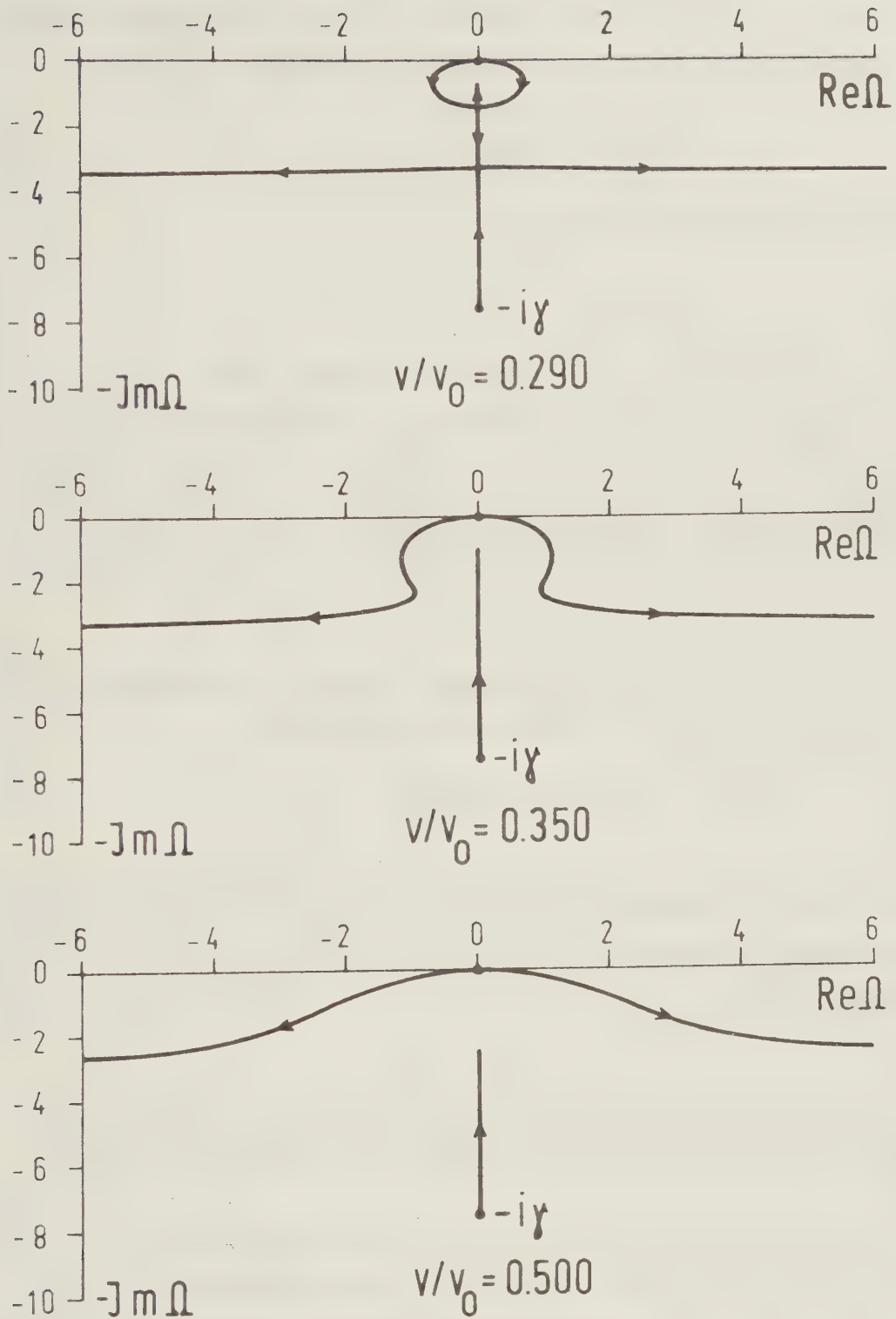


Fig. 12 : Wanderung der Frequenzen der gekoppelten Normal-Moden $\Omega^{(i)}(q)$ in der komplexen ω -Ebene mit q zwischen 0 und $q_{BZ}/2$ für verschiedene Werte von v/v_0 .

laxations-Modes zu, der im selben Maße entdämpft wird.

(iv) An der unteren Stabilitätsgrenze $T=T_{SC}$, wo ein Phonon-Mode "weich" wird, also $\Omega=0$ bzw. $\alpha=1$ ist, hat die Säkulargleichung

$$(2.40) \quad y(y^2 + iy - x^2) = 0$$

offensichtlich die exakten Lösungen

$$(2.41) \quad y_1 = 0 \quad y_{2/3} = \pm \sqrt{x^2 - 1/4} - i/2$$

Für $T=T_{SC}$ wandert einer der drei gekoppelten Normal-Moden, nämlich y_1 , durch den Punkt $y=0$ in die obere komplexe y -Halbebene, und das System wird demzufolge instabil. Ob die beiden anderen Moden $y_{2/3}$ propagierende Moden sind, hängt allein vom Wert von x ab. Für $x < 1/2$ sind $y_{2/3}$ überdämpft; näherungsweise gilt in diesem Fall

$$(2.42) \quad y_2 \approx -ix^2 \quad y_3 \approx -i(1-x^2)$$

Für $x=1/2$ fallen nach (2.41) die Lösungen im Punkt $-i/2$ zusammen, während für $x > 1/2$ propagierende, gedämpfte Moden auftreten mit

$$(2.43) \quad y_{2/3} \approx \pm x \sqrt{1 - \frac{1}{4}x^2} - i/2$$

Für $T \gtrsim T_{SC}$, d.h. $\alpha \approx 1$, und kleine x ergeben sich renormierte propagierende Moden mit $y = \pm x^2$, während für große x unrenormierte, gedämpfte Moden gefunden werden. Näherungsweise erhält man durch Entwicklung um die exakten Lösungen (2.41)

$$(2.44) \quad y_{1/2} \approx \mp x^2 - \frac{i}{2}x^2$$

Das diskutierte Verhalten der Frequenzen $\Omega^{(i)}(q)$ der Normal-Moden in der komplexen ω -Ebene illustriert Fig. 12 für drei verschiedene Parameterwerte v/v_0 .

Für die entsprechende Phonon-Dispersion, d.h. für den Realteil von $\Omega^{(2)}(q)$, findet man folgendes typisches Verhalten: An der unteren Stabilitätsgrenze treten wegen (2.41) propagierende Phonon-Moden erst für $x \geq 1/2$, also erst ab einem Schwellenwert $q = \pi/2v_0$ auf (Fig. 13a)

$$(2.45) \quad \text{Re } y_{2/3} = \pm \sqrt{x^2 - 1/4} \quad \text{für } x \geq 1/2$$

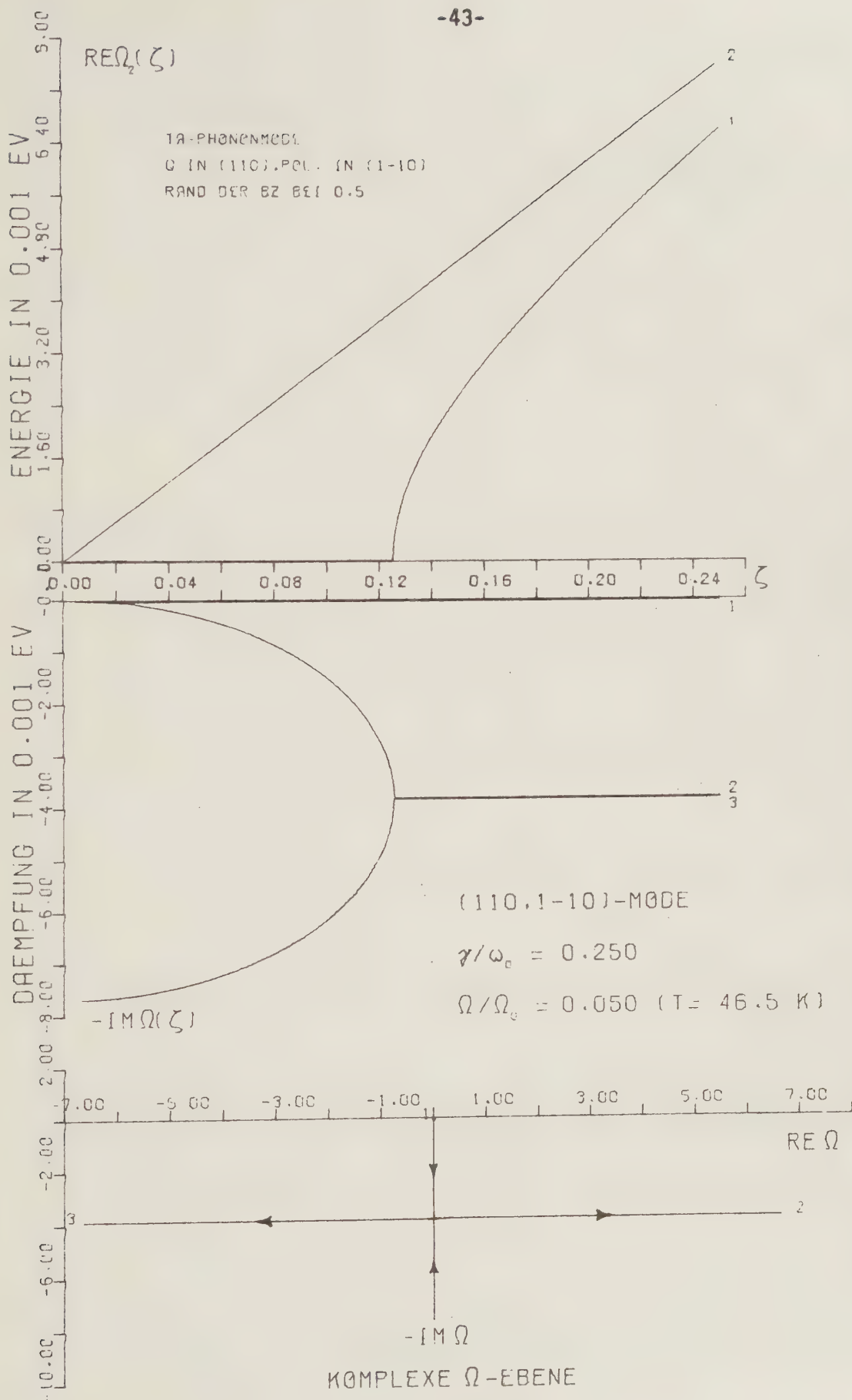


Fig. 13a

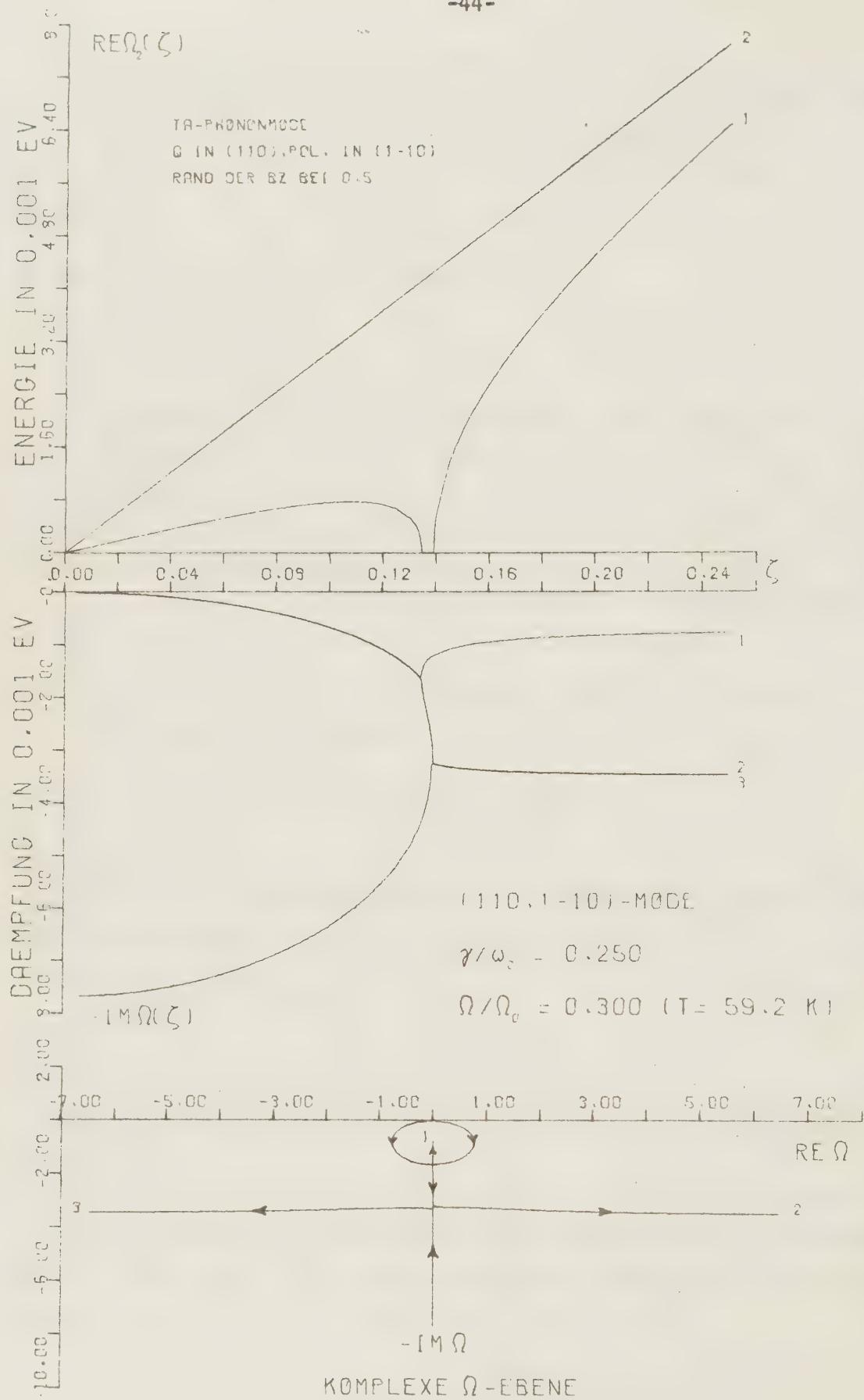


Fig. 13b

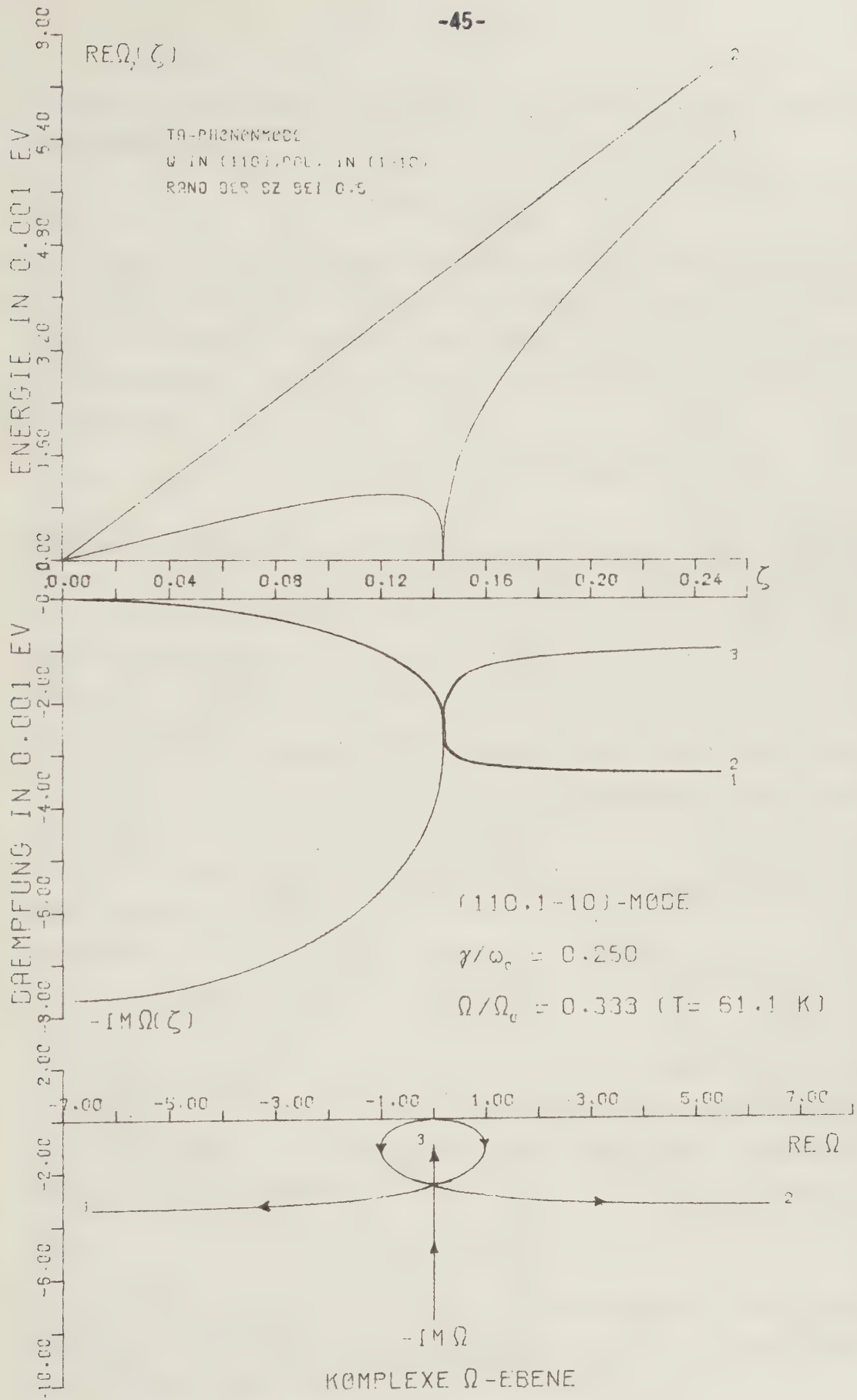


Fig. 13c

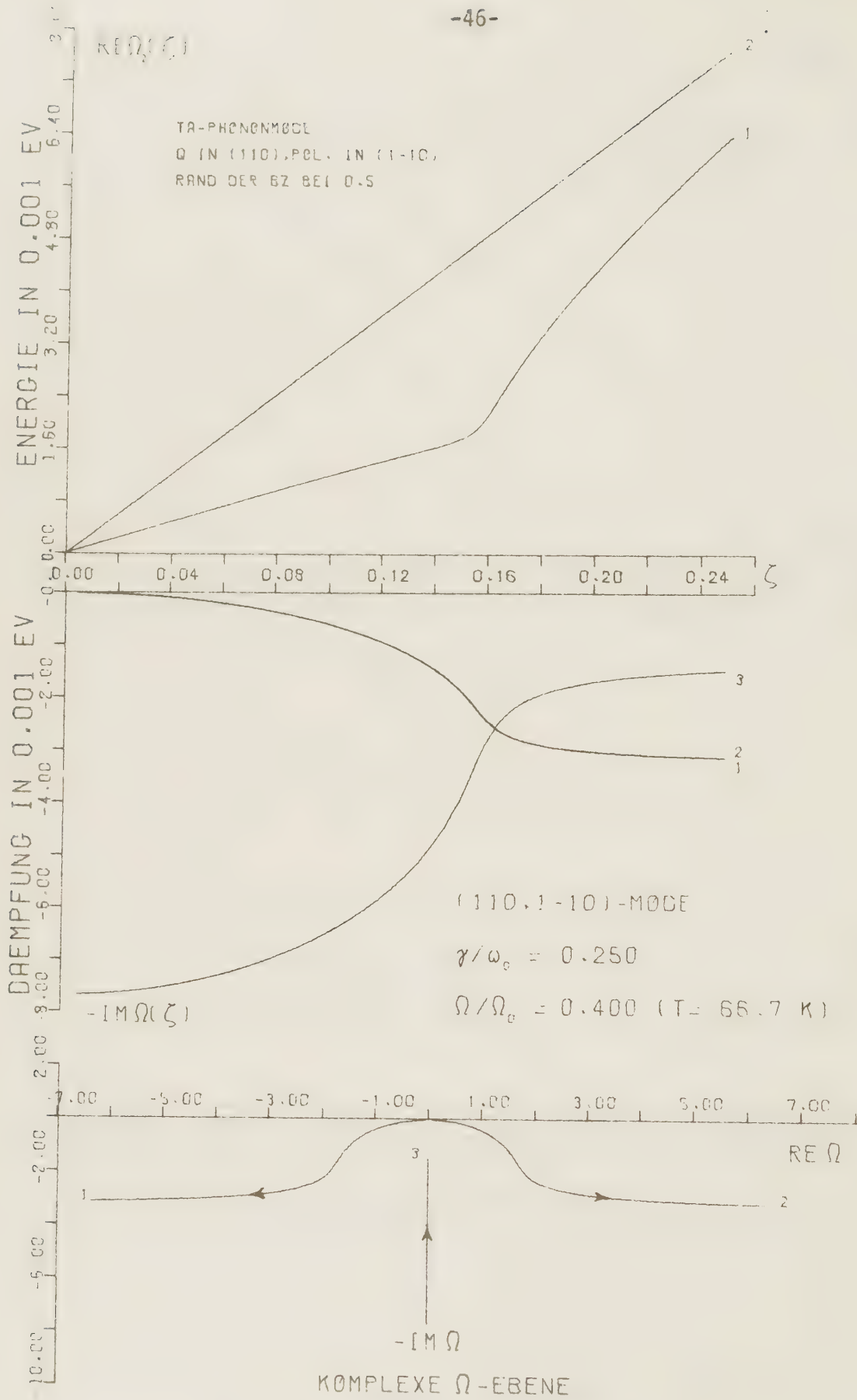


Fig. 13d

Knapp oberhalb der Stabilitätsgrenze, d.h. für $T \gtrsim T_{SC}$, erscheinen renormierte Phonon-Moden

$$(2.46) \quad y_{2/1} = \pm x \sqrt{\vartheta^2 - x^2/4} - ix^2/2 \quad \text{für} \quad x \rightarrow 0,$$

deren Dämpfung zunächst proportional x^2 zunimmt. Für $\alpha > 8/9$ bzw. $v/v_0 < 1/3$ durchläuft der Realteil der Phonon-Moden zunächst ein Maximum, um für $x \approx 2\vartheta$ zu verschwinden. Oberhalb dieses Wertes sind die phonon-artigen Moden überdämpft. Durch Entwickeln der Wurzel in (2.46) ergibt sich nun näherungsweise

$$(2.47) \quad y_1 \approx -i\vartheta^2 \quad y_2 \approx -i(x^2 - \vartheta^2).$$

Während der "soft mode" y_1 offensichtlich in dieser Näherung unabhängig von x ist, nimmt für den Mode y_2 die Dämpfung mit x^2 weiter zu, bis für $x \gtrsim 1/2$ wieder propagierende Moden $y_{2/3}$ auftreten gemäß (2.43), deren Dämpfung dann nur noch schwach von x abhängt. Für $x \gg 1/2$ strebt $\text{Im } y_{2/3}$ gegen $-i/2$, während $\text{Re } y_{2/3}$ in die unrenormierte Dispersion $y = \pm x$ einmündet (Fig. 13b).

Bemerkenswert für $1 > \alpha > 8/9$ ist das Auftreten einer Lücke in der Phononen-Dispersion. Im Intervall $2\vartheta \leq x \leq 1/2$ sind alle drei Normal-Moden gerade überdämpft.

Um nun die x -Abhängigkeit dieser überdämpften Moden im Detail zu studieren, setzt man $y = -iw$ in die Säkulargleichung (2.36) ein und erhält damit die Beziehung

$$(2.48) \quad x^2 = \frac{(1-w)w^2}{(\alpha-1+w)}.$$

Für $x^2 = x^2(w; \alpha)$ ergibt sich dabei der in Fig. 14 gezeigte Funktionsverlauf. Die Bedingung für die Extrema von x^2 folgt durch Nullsetzen der 1. Ableitung von (2.48). Die Abszissenwerte $w = w(\alpha)$ der Extrema werden aus der quadratischen Gleichung

$$(2.49) \quad (\alpha-1+w)(2-3w) = w(1-w)$$

erhalten, sofern $w > (1-\alpha)$ ist. Die so ermittelten Extrema entsprechen gerade denjenigen Punkten in der Frequenzebene, in denen je zwei Normal-Moden einander gleich sind, d.h. $\Omega^{(1)} = \Omega^{(2)}$ bzw. $\Omega^{(2)} = \Omega^{(3)}$ ist.

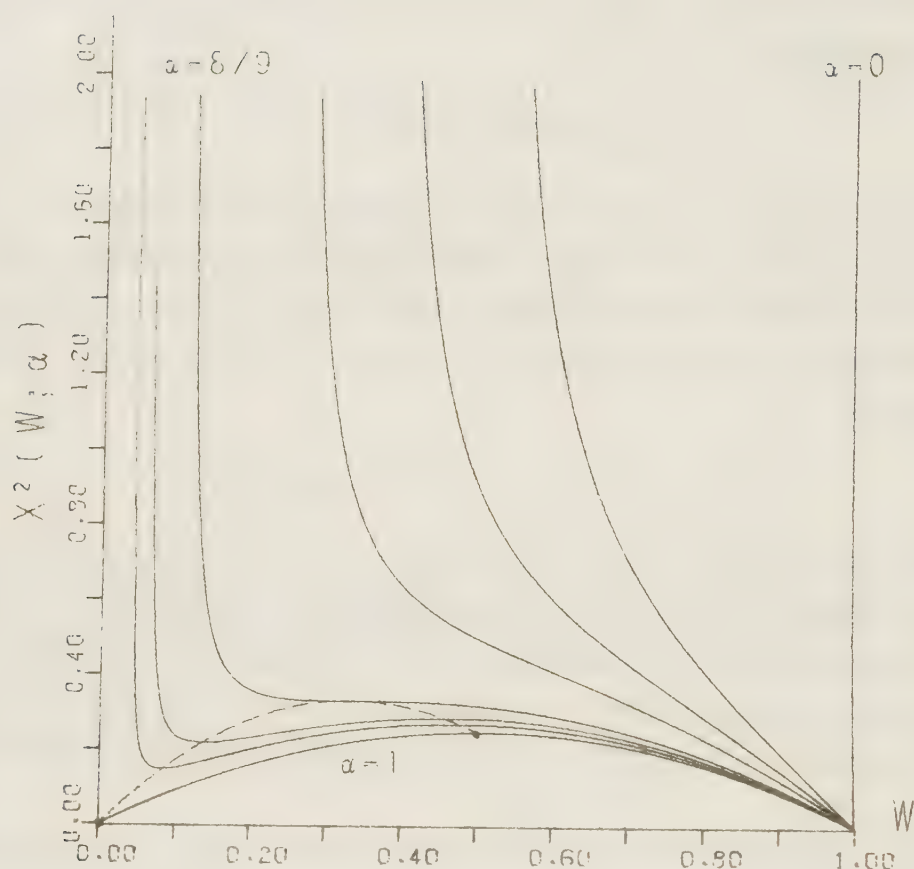


Fig. 14 : Verlauf der Funktion $x^2(w; \alpha)$ für verschiedene Werte des Parameters α . Gestrichelt eingezeichnet ist die Kurve, auf der die Extrema der Funktion $x^2(w; \alpha)$ liegen.

Die Lücke in der Phononen-Dispersion wird durch die x -Werte der Extrema festgelegt. Man erhält diese, indem man die beiden Wurzeln von (2.49) in (2.48) einsetzt. Für $\alpha = 1$ tritt Überdämpfung auf im Intervall $0 \leq x \leq 1/2$; für $\alpha \leq 1$ entwickelt man um die exakten Werte und erhält als Intervall $2\vartheta \leq x \leq \frac{1}{2}\sqrt{1+2\vartheta^2}$. Das Gebiet überdämpfter Moden ist in Fig. 15 schraffiert eingezeichnet. Die beiden Extrema fallen zusammen, d.h. (2.49) besitzt eine Doppelwurzel, sofern $\alpha = 8/9$ bzw. $v/v_0 = 1/3$. In diesem Fall verschwindet gerade die Lücke in der Phononen-Dispersion. Die Frequenzen $\Omega^{(i)}$ der drei Normal-Moden sind gleich für $x^2 = 1/3$ oder $q = \vartheta/v_0\sqrt{3}$ (Fig. 13c). Für $\alpha < 8/9$ bzw. $v/v_0 > 1/3$ zeigt schließlich die Dispersionskurve nur noch einen Knick, welcher für $\alpha \rightarrow 0$ immer weniger ausgeprägt ist (Fig. 13d). Die Moden $\Omega^{(i,2)}(q)$ bleiben in diesem Fall für alle q -Werte propagierend. Mit

$\alpha \rightarrow 0$ nimmt die Dämpfung immer mehr ab und man erhält im Grenzfall $\alpha = 0$ wieder die freien Phonon-Moden nach (2.38) zurück.

In den Figuren 13a-d gibt jeweils das oberste Diagramm $\text{Re}\Omega^{(2)}(q)$, d.h. die Dispersion des $[110]T_1A$ -Modes; die mittlere graphische Darstellung zeigt den Verlauf von $\text{Im}\Omega^{(2)}(q)$, während das untere Bild die Wanderung der $\Omega^{(2)}(q)$ in der komplexen Ω -Ebene wiedergibt. Ein Vergleich der von Shirane und Axe [Shi 71b, Axe 73] an Nb_3Sn gemessenen Temperatur-Abhängigkeit der Phononen-Dispersion mit unserer Rechnung ergibt qualitative Übereinstimmung, sofern $\gamma/\omega_0 = 1/4$ angenommen wird. $\omega_0 = \Omega^0(2q_{\text{BZ}}) = 30.7 \text{ meV}$ ist dabei die extrapolierte Phonon-Energie für $\zeta = q/2q_{\text{BZ}} = 1$; der Rand der Brillouin-Zone liegt demzufolge bei $\zeta = 0.5$, und es ist $q = (\zeta\zeta_0) \cdot (\frac{2\pi}{a})$ mit $(\frac{2\pi}{a}) = 1.19 \text{ \AA}$ bei $T = 46 \text{ K}$. Die Wahl von $\gamma \approx 7.7 \text{ meV}$ entspricht einer elektronischen Relaxationsfrequenz von $\sim 10^{13} \text{ sec}^{-1}$.

Der bei einer Temperatur von $T = 62 \text{ K}$ signifikante Knick in der gemessenen Dispersionskurve [Axe 73] (Fig. 5b) läßt sich im Rahmen dieses Modells für $v/v_0 > 1/3$, wenn auch bei einem etwas größeren Wert von ζ , zwanglos reproduzieren (Fig. 13d) und braucht jedenfalls nicht als Kohn-Anomalie interpretiert werden. Eine Entscheidung darüber, ob die Lücke in der Phononen-Dispersion tatsächlich existiert, kann noch nicht getroffen werden, da Neutronen-Streudaten für $T < 62 \text{ K}$ und hinreichend kleine Werte von $\zeta < 0.1$ nicht vorliegen.

II.4 Dynamische Suszeptibilitäten

Um den "Response" des gekoppelten Systems zu untersuchen, fügt man zweckmäßigerweise zur freien Energie $F(\epsilon, n)$, Gln. (2.6), (2.7) und (2.10), einen Term der Form

$$(2.50) \quad F_{\text{ext}}(\epsilon, n) = - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}^{\text{ext}} n_{\alpha} - \sum_{\alpha} G_{\alpha}^{\text{ext}} \epsilon_{\alpha}$$

hinzu, der den Einfluß "äußerer Felder" berücksichtigt. In Analogie zu (2.12) und (2.13) sind das äußere elektronische Potential $\mu_{\alpha}^{\text{ext}}$ sowie die von außen angelegte elastische Spannung G_{α}^{ext} "konjugierte Kräfte" zur elektronischen d-Bandbesetzung n_{α} bzw. zur elastischen Verzerrung ϵ_{α} . Die Mitnahme von (2.50) bewirkt, daß auf der rechten Seite der Relaxations-

gleichung (2.25) zusätzlich der Term $+ \gamma \underline{Z} \underline{\mu}_\alpha^{\text{ext}}$ erscheint, während in der Bewegungsgleichung (2.26) der Term $-\sum_i \nabla_i \sigma_{ie}^{\text{ext}}$ hinzukommt. Demzufolge wird das gekoppelte Gleichungssystem (2.27) inhomogen und man bekommt statt dessen

$$(2.51a) \quad \underline{A}(\omega) \cdot \underline{n} + \underline{B}(q) \cdot \underline{u} = \underline{E} \cdot \underline{\mu}^{\text{ext}}$$

$$(2.51b) \quad \underline{C}(q) \cdot \underline{n} + \underline{D}(\omega^2, q^2) \underline{u} = \underline{f}^{\text{ext}}.$$

Dabei ist $\underline{f}^{\text{ext}} = i q \cdot \underline{\sigma}^{\text{ext}}$ die zur elastischen Verschiebung $\underline{u}$ konjugierte Kraft und

$$(2.52) \quad \underline{E} = i \gamma \underline{Z} \underline{Q}(1).$$

Die hier interessierenden "diagonalen" dynamischen Suszeptibilitäten $\underline{\chi}^{(n,n)}$ bzw. $\underline{\chi}^{(u,u)}$ erhält man sehr einfach für $\underline{f}^{\text{ext}} = 0$ bzw. $\underline{\mu}^{\text{ext}} = 0$ aus (2.51) zu

$$(2.53a) \quad \underline{\chi}^{(n,n)}(q, \omega) = [\underline{A} - \underline{B} \underline{D}^{-1} \underline{C}]^{-1} \cdot \underline{E}$$

$$(2.53b) \quad \underline{\chi}^{(u,u)}(q, \omega) = [\underline{D} - \underline{C} \underline{A}^{-1} \underline{B}]^{-1}.$$

Der elektronische Suszeptibilitätstensor $\underline{\chi}^{(n,n)}$ wird nur für den Fall verschwindender Kopplung an das elastische Gitter studiert. Setzt man das Deformationspotential D gleich null, so sind nach (2.28) auch die Matrizen $\underline{B}$ und $\underline{C}$ gleich null und (2.53a) vereinfacht sich zu

$$(2.54) \quad \underline{\chi}_0^{(n,n)}(q, \omega) = \underline{A}^{-1}(\omega) \cdot \underline{E}.$$

Die Invertierung der Matrix $\underline{A}(\omega)$ ist leicht durchführbar und ergibt

$$(2.55) \quad \underline{A}^{-1}(\omega) = \frac{1}{\omega} \underline{1} - \frac{i \gamma}{\omega(\omega + i \gamma)} \underline{Q}(1).$$

Für die Matrix $\underline{Q}$, die selbst nicht invertierbar ist, da ihre Determinante verschwindet, gelten die nützlichen Relationen

$$(2.56) \quad \sum_j Q_{ij}(1) Q_{jk}(q) = Q_{ik}(q) \quad \sum_j Q_{ij}^T(q) Q_{jk}(q) = (q_i^2 \delta_{ik} - \frac{1}{3} q_i q_k),$$

womit man nach (2.52) und (2.55) für die ungestörte Relaxationsmatrix (2.54) erhält

$$(2.57) \quad \underline{\chi}_0^{(n,n)}(q, \omega) = \underline{Z} \frac{i \gamma}{\omega + i \gamma} \underline{Q}(1)$$

Eine Kopplung des d-Bandsystems an das elastische Gitter wirkt sich in einer Renormierung der Relaxationsfrequenz γ aus.

Die explizite Berechnung der Verschiebungs-Suszeptibilität (2.53b) unter Berücksichtigung der Kopplung ist für den dynamischen Strukturfaktor $S(\underline{q}, \omega)$ in Kapitel II.5 erforderlich. Mit (2.28), (2.55) und (2.56) läßt sich zunächst das Matrizenprodukt

$$(2.58) \quad \underline{\underline{C}}(\underline{q}) \cdot \underline{\underline{A}}^{-1}(\omega) \cdot \underline{\underline{B}} = \frac{-i\gamma \underline{\underline{Z}} D^2}{\omega + i\gamma} \underline{\underline{Q}}^T(\underline{q}) \cdot \underline{\underline{Q}}(\underline{q})$$

vereinfachen, sodaß man unter Benutzung der Abkürzungen

$$(2.59) \quad a_{11} \equiv (c_{11}^0 - c_{44}^0) + \frac{i\gamma}{\omega + i\gamma} \left(-\frac{2}{3} \underline{\underline{Z}} D^2\right) \quad a_{12} \equiv (c_{12}^0 + c_{44}^0) + \frac{i\gamma}{\omega + i\gamma} \left(\frac{1}{3} \underline{\underline{Z}} D^2\right)$$

schließlich für die inverse Verschiebungs-Suszeptibilität

$$(2.60) \quad \chi_{ij}^{(u,u)}(\underline{q}, \omega)^{-1} = [(\varrho \omega^2 - c_{44}^0 q^2 - a_{11} q_i^2) \delta_{ij} + (\delta_{ij} - 1) a_{12} q_i q_j]$$

erhält. Dabei ist $q^2 = \sum_i q_i^2$. Sei mit $-D_{\hat{q}}$ die Determinante von (2.60) bezeichnet, so ergibt sich für (2.53b) endlich

$$(2.61) \quad \boxed{\chi_{ij}^{(u,u)}(\underline{q}, \omega) = D_{\hat{q}}^{-1} \underline{\underline{\Xi}}_{ij}(\underline{q}, \omega)}$$

Der Tensor $\underline{\underline{\Xi}}$ besitzt dabei die folgenden Diagonal- bzw. Nicht-Diagonalelemente

$$(2.62) \quad \begin{aligned} \Xi_{ii} &= (c_{44}^0 q^2 - \varrho \omega^2 + a_{11} q_j^2)(c_{44}^0 q^2 - \varrho \omega^2 + a_{11} q_k^2) - a_{12}^2 q_j^2 q_k^2 \\ \Xi_{ij} &= a_{12} q_i q_j [(a_{12} - a_{11}) q_k^2 - (c_{44}^0 q^2 - \varrho \omega^2)] \end{aligned}$$

wobei (ijk) eine zyklische Permutation der Indizes (x, y, z) ist.

Beschränkt man sich, wie schon bei der Säkulargleichung, auf den Fall $\underline{q} \parallel [110]$, so resultiert insbesondere für die Kombination $\chi_{xx-xy}^{(u,u)} \equiv \chi_{xx}^{(u,u)} - \chi_{xy}^{(u,u)}$ nach (B.5)

$$(2.63) \quad \boxed{\chi_{xx-xy}^{(u,u)}(\underline{q}, \omega) = \frac{1}{\varrho} \cdot \frac{(\omega + i\gamma)}{(\omega + i\gamma)(\Omega^0{}^2 - \omega^2) - i\gamma(\Omega^0{}^2 - \Omega^2)}$$

Ω^0 und Ω sind durch (2.33) definiert; der Polarisations-Index $\lambda = T_1 A$ ist unterdrückt. Die Pole der Response-Funktion (2.63) sind gerade die Frequenzen der Normal-Moden $\Omega^{(i)}(\underline{q})$. Aus (2.63) erhält man für $\omega=0$ die stati-

sche Verschiebungs-Suszeptibilität

$$(2.64) \quad \chi_{xx-xy}^{(u,u)}(q) = \frac{1}{g\Omega^2} = \frac{1}{\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})q^2} \quad .$$

Für die dynamische Verschiebungs-Suszeptibilität (2.63) lassen sich zwei Grenzfälle betrachten: (i) sofern $\omega \gg \gamma$, ist die Kopplung des $[110]T_1A$ -Schermodes an den elektronischen Relaxationsmode vernachlässigbar.

$$(2.65) \quad \chi_{xx-xy}^{(u,u)}(q,\omega) \Big|_{\omega \gg \gamma} = \frac{1}{\frac{1}{2}(c_{11}^0 - c_{12}^0)q^2 - g\omega^2} \quad .$$

Es ist deshalb einsichtig, daß $\chi_{xx-xy}^{(u,u)-1}$ für $\omega=0$ proportional den unrenormierten elastischen Konstanten ist. Im niederfrequenten, dem sogenannten hydrodynamischen Bereich (ii) $\omega \ll \gamma$ stellt sich ein lokales Gleichgewicht ein, da die elektronische Bandbesetzung sich adiabatisch der Verzerrung des akustischen Modes anpassen kann. Man erwartet demzufolge, daß die renormierten elastischen Konstanten vorkommen

$$(2.66) \quad \chi_{xx-xy}^{(u,u)}(q,\omega) \Big|_{\omega \ll \gamma} = \frac{1}{\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})q^2 - g\omega^2} \quad .$$

Offensichtlich sind die statischen Werte von (2.65) und (2.66) verschieden. Die dynamische Verschiebungs-Suszeptibilität (2.63) läßt sich mit (2.64) auf eine Standard-Form bringen, welche einen Vergleich mit anderen Response-Funktionen unmittelbar gestattet

$$(2.67) \quad \boxed{\chi_{xx-xy}^{(u,u)}(q,\omega) = \chi_{xx-xy}^{(u,u)}(q) \frac{-\Omega^2}{\omega^2 - \Omega^2 + i\omega\Gamma(q,\omega)}} \quad .$$

$\Omega(q)$ ist die nach (2.33) temperatur-abhängige Frequenz und $\Gamma(q,\omega)$ die frequenz-abhängige Dämpfung

$$(2.68) \quad \Gamma(q,\omega) = \frac{\delta^2(q)}{\gamma - i\omega} \quad ,$$

welche sich mikroskopisch als komplexe Phonon-Selbstenergie interpretieren läßt und auf die Kopplung des akustischen Modes an den elektronischen Mode mit Debyescher Relaxation zurückzuführen ist. (2.68) verschwindet für $\omega \rightarrow \infty$ und zeigt damit das richtige asymptotische Verhalten, um die Summenregel

$$(2.69) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{\pi} \operatorname{Re} \Gamma(q,\omega) = \delta^2(q)$$

zu erfüllen, da im Unterschied zu Shirane und Axe [Shi 71b, Axe 74], Schwabl [Sch 72, Sch 74] oder Niklasson und Sjölander [Nik 74] ein frequenz-unabhängiger Term Γ_0 , welcher der viskosen Dämpfung Rechnung trägt, hier nicht auftritt.

Die Ergebnisse der genannten Autoren lassen sich miteinander vergleichen, wenn man folgende Größen einander gleichsetzt:

	Shirane/Axe	Schwabl	Nikl./Sjölander
$\Omega(q)$	ω_0	$\omega_0^\alpha(q)$	$c_T q$
$\Omega^\circ(q)$	ω_∞	$\omega_s^\alpha(q)$	$c_s q$
$\delta^2(q) \equiv \frac{1}{2g} Z D^2 q^2$	δ^2	$b^\alpha(q)^2$	$(\frac{C_p}{C_v} - 1) \cdot (c_T q)^2$
$\Omega^{\circ 2} = \Omega^2 + \delta^2$	$\omega_\infty^2 = \omega_0^2 + \delta^2$	$\omega_s^{\alpha 2} = \omega_0^{\alpha 2} + b^{\alpha 2}$	$c_s^2 = c_T^2 + (\frac{C_p}{C_v} - 1) c_T^2$
γ	γ	$\gamma^\alpha(q)$	$\lambda q^2 / C_p$
0	Γ_0	$\Gamma^\alpha(q)$	$(\zeta + \frac{4}{3}\eta) q^2 / g$

Während sich der Ansatz von Shirane und Axe speziell auf Nb_3Sn bezieht, ist Schwabls Formulierung auf $SrTiO_3$ zugeschnitten; die Resultate von Niklasson und Sjölander werden im Rahmen einer hydrodynamischen Theorie erhalten, welche gleichermaßen auf Flüssigkeiten wie auf Festkörper anwendbar ist.

II.5 Dynamischer Strukturfaktor

Üblicherweise werden die Ergebnisse von Neutronen-Streuexperimenten beschrieben durch den dynamischen Strukturfaktor (C.8)

$$(2.70) \quad S(\underline{Q}, \omega) \propto \sum_{ij} Q_i Q_j S_{ij}^{(u,u)}(q, \omega)$$

mit $q = Q - K$. Von besonderem Interesse ist dabei die Spektralfunktion $S_{ij}^{(u,u)}(q, \omega)$, da diese bei der Neutronen-Streuung direkt gemessen wird. Wählt man den Impulstransfer $\underline{Q} \parallel [1\bar{1}0]$, so werden gemäß (2.70) gerade die Komponenten $S_{xx-xy}^{(u,u)} \equiv S_{xx}^{(u,u)} - S_{xy}^{(u,u)}$ herausprojiziert. $S_{xx-xy}^{(u,u)}$ ist nach (C.7) die Fourier-Transformierte der Verschiebungs-Korrelation $\langle u(\underline{x}t)u(\underline{x}'t') \rangle$ mit

$u=(u_x-u_y)/\sqrt{2}$. Demnach berücksichtigt man bei einer Streuung mit $q\parallel[1\bar{1}0]$ allein die Korrelationen des in diesem Rahmen interessierenden Scher-modes mit $q\parallel[110]$ und $u\parallel[110]$.

Auf Grund des Fluktuations-Dissipations-Theorems [Clo 68] ist die Spek-tralfunktion $S_{ij}^{(u,u)}$ verknüpft mit der Verschiebungs-Suszeptibilität $\chi_{ij}^{(u,u)}$, (2.61); insbesondere erhält man dann für $S_{xx-xy}^{(u,u)}$ im Limes $\beta\omega \ll 1$ ($\beta=1/k_B T$)

(2.71)

$$S_{xx-xy}^{(u,u)}(q,\omega) = \frac{2}{\beta\omega} \text{Im} \chi_{xx-xy}^{(u,u)}(q,\omega)$$

Unter Benutzung von (2.67) lautet (2.71)

$$(2.72) \quad S_{xx-xy}^{(u,u)}(q,\omega) = \frac{2}{\beta\omega} \chi_{xx-xy}^{(u,u)}(q)\Omega^2 \frac{\omega \text{Re} \Gamma(q,\omega)}{[\omega^2 - \Omega^2 - \omega \text{Im} \Gamma(q,\omega)]^2 + [\omega \text{Re} \Gamma(q,\omega)]^2},$$

oder, indem man die explizite Form der Dämpfung (2.68) einsetzt,

(2.73)

$$S_{xx-xy}^{(u,u)}(q,\omega) = \frac{2}{\beta\vartheta} \frac{\frac{\delta^2 \delta}{\omega^2 + \gamma^2}}{[\Omega^2 - \frac{\delta^2 \delta^2}{\omega^2 + \gamma^2} - \omega^2]^2 + \omega^2 [\frac{\delta^2 \gamma}{\omega^2 + \gamma^2}]^2}.$$

Der Ausdruck (2.73) stimmt mit der von Shirane et al. angegebenen Form des Strukturfaktors überein, sofern man eine geeignete Identifizierung der entsprechenden Größen vornimmt.

Für eine detaillierte Diskussion der analytischen Struktur von $S_{xx-xy}^{(u,u)}(q,\omega)$ ist es von Vorteil, wieder dimensionslose Größen (2.35) zu benutzen. Man erhält dann für (2.71) mittels (2.63)

$$(2.74) \quad S_{xx-xy}^{(u,u)}(q,\omega) = \left(\frac{2\alpha}{\beta\gamma^3\vartheta} \right) S(y;x,\vartheta),$$

wobei, unter Beachtung von $\vartheta^2=1-\alpha$,

$$(2.75) \quad S(y;x,\vartheta) = \frac{1}{\alpha y} \text{Im} \left[\frac{(y+i)}{(y+i)(x^2-y^2)-i\alpha x^2} \right] = \frac{x^2}{y^2(x^2-y^2)^2 + (x^2\vartheta^2-y^2)^2}.$$

Anhand der Diskussion des Nenners von (2.75) ist es möglich, Kriterien für die Peak-Struktur von $S(y;x,\vartheta)$ anzugeben. Mit $z=y^2$ läßt sich das Nen-ner-Polynom in der Form

(2.76)

$$N(z) = z^3 + (1-2x^2)z^2 + (x^4-2\vartheta^2x^2)z + \vartheta^4x^4$$

schreiben. Damit ein zentrales Maximum in $y=0$ vorliegt, muß der Koeffi-

zient von z positiv, d.h. $x > \vartheta\sqrt{2}$, sein; andernfalls besitzt $S(y;x,\vartheta)$ für $y=0$ ein lokales Minimum. Um darüber hinaus zu entscheiden, ob zusätzliche Phononen-Seitenbänder auftreten, muß die Diskriminante Δ des kubischen Polynoms (2.76)

$$(2.77) \quad \Delta \equiv 3(x^4 - 2\vartheta^2 x^2) - (1 - 2x^2)^2$$

genauer untersucht werden. Sofern nämlich $\Delta \geq 0$ ist, nimmt $N(z)$ monoton zu, und $S(y;x,\vartheta)$ hat damit lediglich eine zentrale Komponente. Für $\Delta < 0$ dagegen durchläuft $N(z)$ ein lokales Maximum und Minimum und $S(y;x,\vartheta)$ weist demzufolge zwei zusätzliche Phonon-Seitenbänder auf. Der Bereich, in dem allein ein zentrales Maximum vorliegt, wird durch die Bedingungen $x > \vartheta\sqrt{2}$ sowie $\Delta = 0$ festgelegt; letztere führt auf die Grenzkurve

$$(2.78) \quad x_{\pm}(\vartheta) = \sqrt{(2-3\vartheta^2) \pm \sqrt{(2-3\vartheta^2)^2 - 1}}$$

Wegen des doppelten Vorzeichens unter der Wurzel gibt es zwei Äste, x_+ und x_- , welche für den Maximalwert $\vartheta=1/\sqrt{3}$ in $x_{\pm}=1$ zusammenfallen. Für $\vartheta=1/2$ verschmelzen die beiden Phonon-Seitenbänder bei $x_-=1/\sqrt{2}$ zu einer breiten zentralen Komponente.

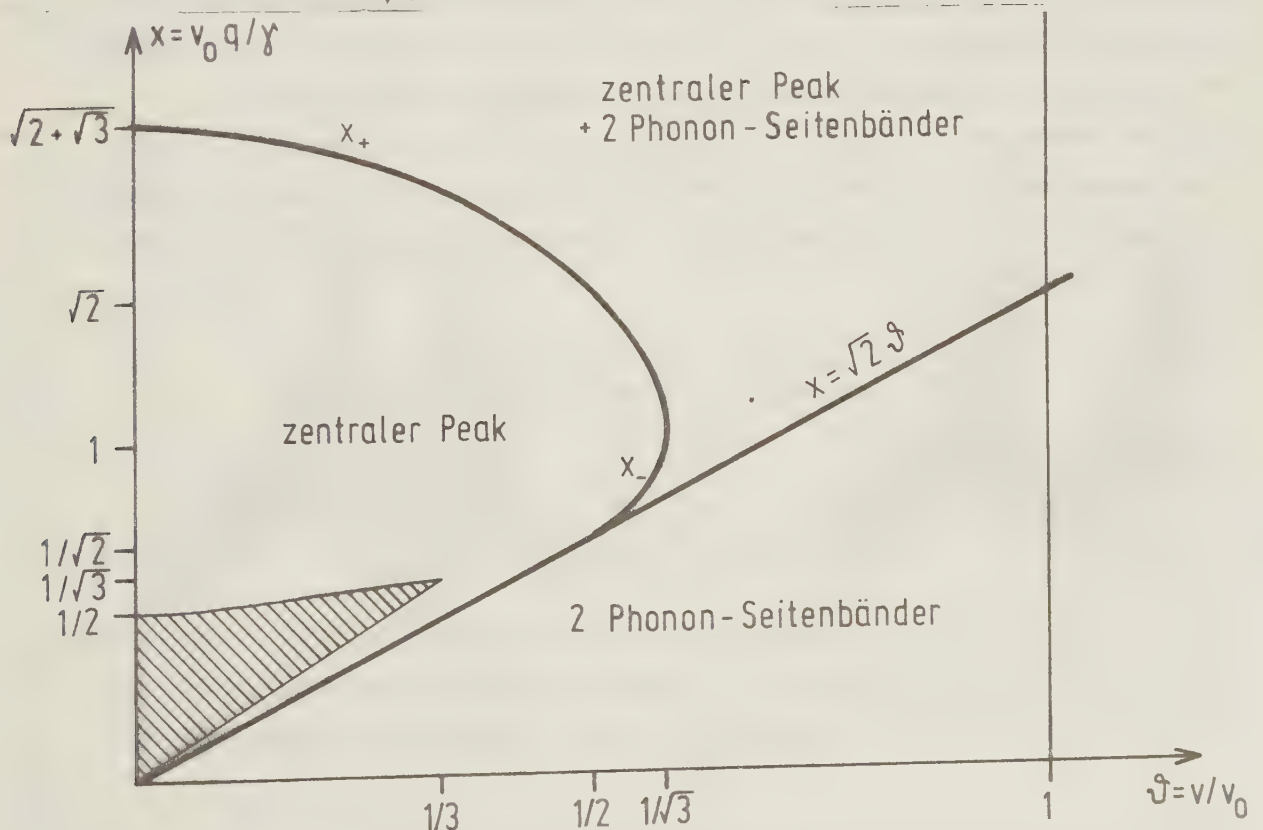


Fig. 15 : Verhalten des dynamischen Struktur factors in Abhängigkeit von $x = v_0 q / \gamma$ und v / v_0 .

Fig. 15 zeigt nun die drei Bereiche, in denen ein zentrales Maximum, zwei Phonon-Seitenbänder oder eine 3-Peak-Struktur vorliegen. Schraffiert eingezeichnet ist ferner das Gebiet überdämpfter Moden, was sich als Lücke in der Phononen-Dispersion äußert. Die vorangegangene Diskussion von Gl. (2.75) läßt sich wie folgt zusammenfassen: Für $x < \vartheta\sqrt{2}$, d.h. für $v_0 q < \sqrt{2} \gamma v/v_0$, besitzt der dynamische Strukturfaktor lediglich zwei Phononen-Peaks bei der renormierten Frequenz $\omega = \pm \Omega(q)$. Für $\vartheta < 1/2$ verschmelzen diese Phonon-Seitenbänder bei $x = \vartheta\sqrt{2}$ direkt zu einem breiten zentralen Maximum, aus dem für $x > x_+(\vartheta < 1/2)$ schließlich zwei neue Satelliten bei der unrenormierten Frequenz $\omega = \pm \Omega^0(q)$ zusätzlich zur zentralen Komponente herauswachsen (Fig. 16a,b). Sofern $\vartheta > 1/\sqrt{3}$, wechselt die 2-Peak-Struktur für $x > \vartheta\sqrt{2}$ unmittelbar über in die 3-Peak-Struktur (Fig. 16.d). Im Bereich $1/2 < \vartheta < 1/\sqrt{3}$ liegt für $\vartheta\sqrt{2} < x < x_-(\vartheta)$ zwar eine 3-Peak-Struktur vor mit nur schwach angedeutetem zentralen Maximum; für $x_-(\vartheta) < x < x_+(\vartheta)$ kollabieren jedoch die beiden Seitenbänder vorübergehend in einer breiten zentralen Komponente. Erst für $x > x_+(\vartheta)$ liegt eine ausgeprägte 3-Peak-Struktur vor (Fig. 16c). Die Fig. 17a-d zeigen den Strukturfaktor für konstantes x und $\vartheta = 0.25, 0.50, 0.60$ und 0.80 gemäß (2.71).

Um die Linienform des dynamischen Strukturfaktors zu untersuchen, benutzt man zweckmäßig (2.73). Es lassen sich zwei Bereiche unterscheiden, die durch das Verhältnis von $\Omega^0(q)$ zu γ charakterisiert sind.

Im niederfrequenten Bereich $\Omega^0(q) \ll \gamma$ (bzw. $x \ll \vartheta\sqrt{2}$) stellt sich ein lokales Gleichgewicht ein, da der elektronische Relaxationsmode dem akustischen Schermode adiabatisch folgen kann. Die Response-Funktion (2.67) nimmt in diesem Fall die Gestalt

$$(2.79) \quad \chi_{xx-xy}^{(u,u)}(q, \omega) = \chi_{xx-xy}^{(u,u)}(q) \frac{-\Omega^2}{\omega^2 - \Omega^2 + i\omega \Gamma_s(q)}$$

an, wobei die Dämpfung

$$(2.80) \quad \Gamma_s(q) = \frac{\delta^2(q)}{\gamma} = \frac{ZD^2}{2\vartheta\gamma} q^2$$

von einer typisch hydrodynamischen Form ist. Der aus (2.79) resultierende Strukturfaktor (2.71) besitzt in diesem Fall keine zentrale Komponente, lediglich zwei Phonon-Seitenbänder bei der renormierten Frequenz

$$(2.81) \quad \omega \approx \pm \Omega(q) - \frac{i}{2} \Gamma_s(q) \quad .$$

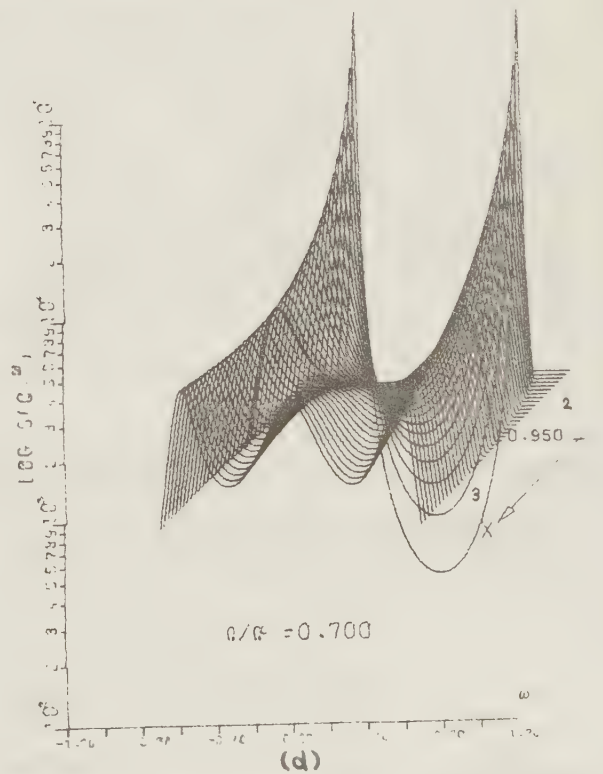
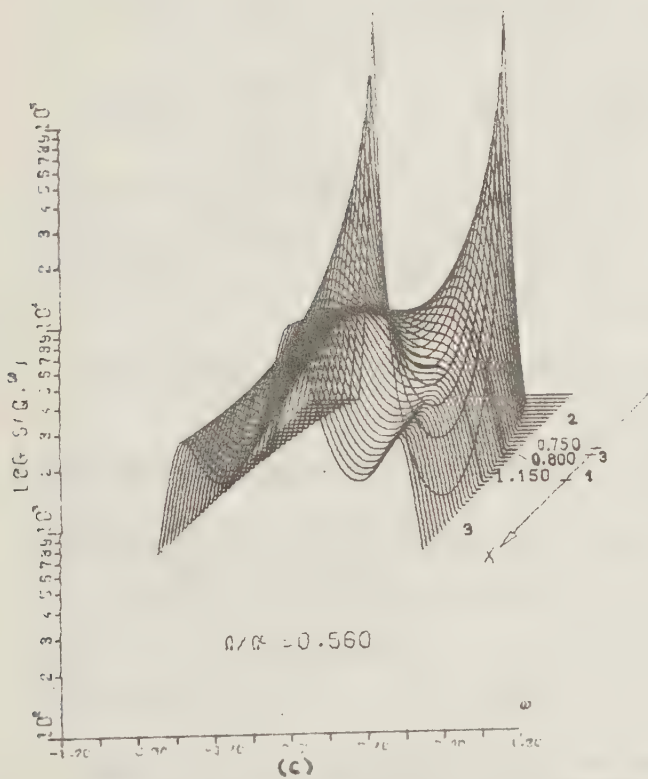
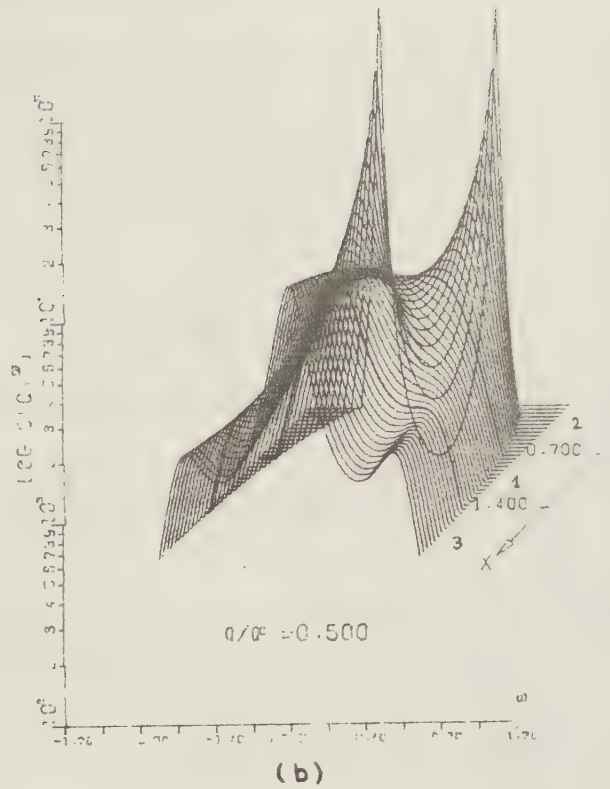
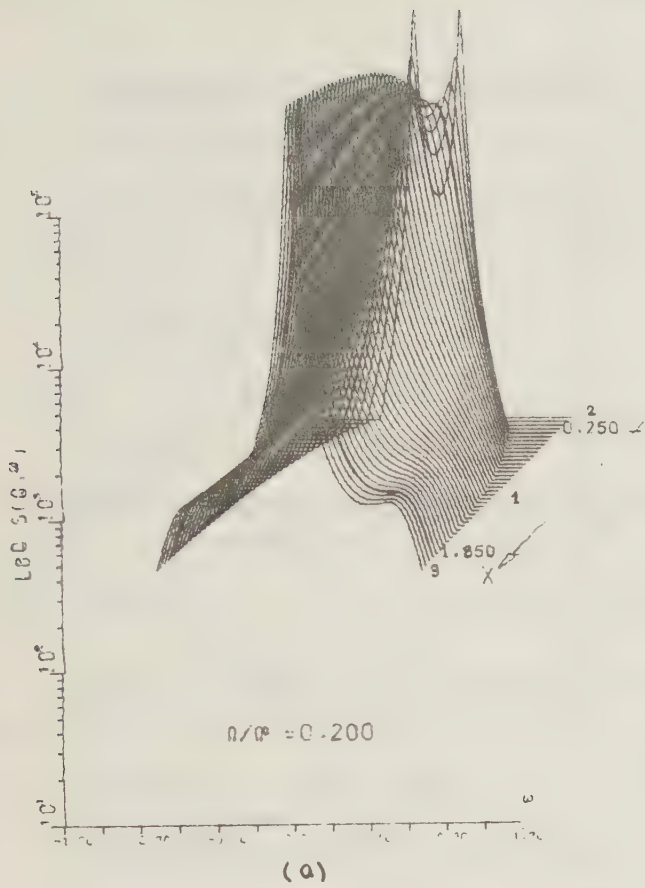
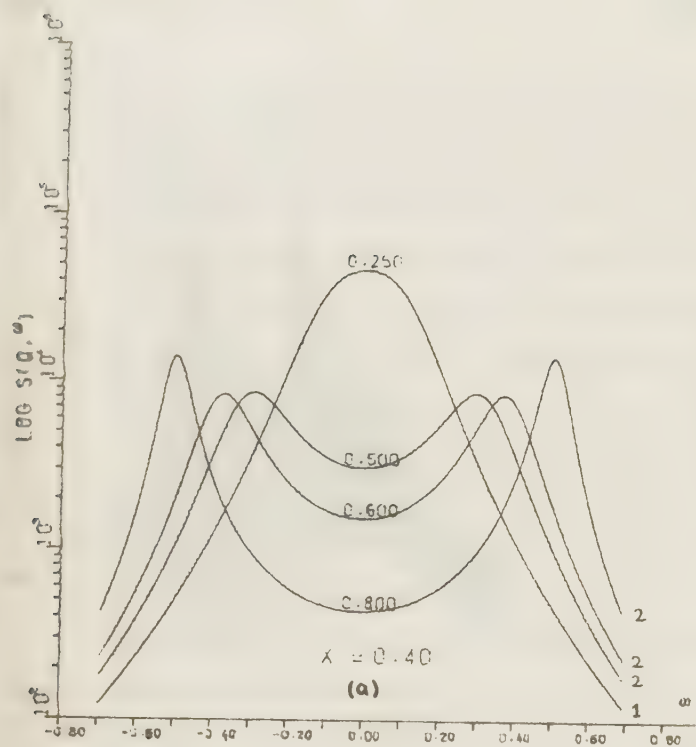
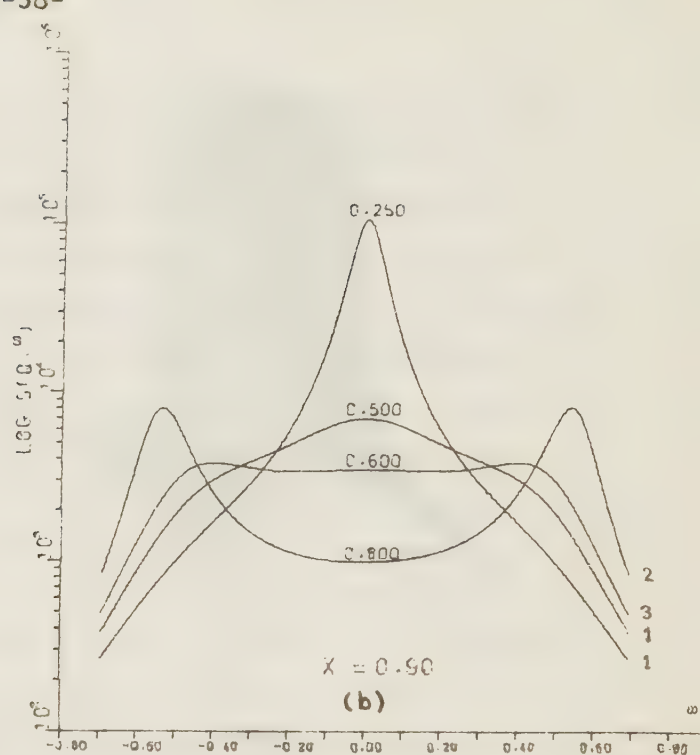


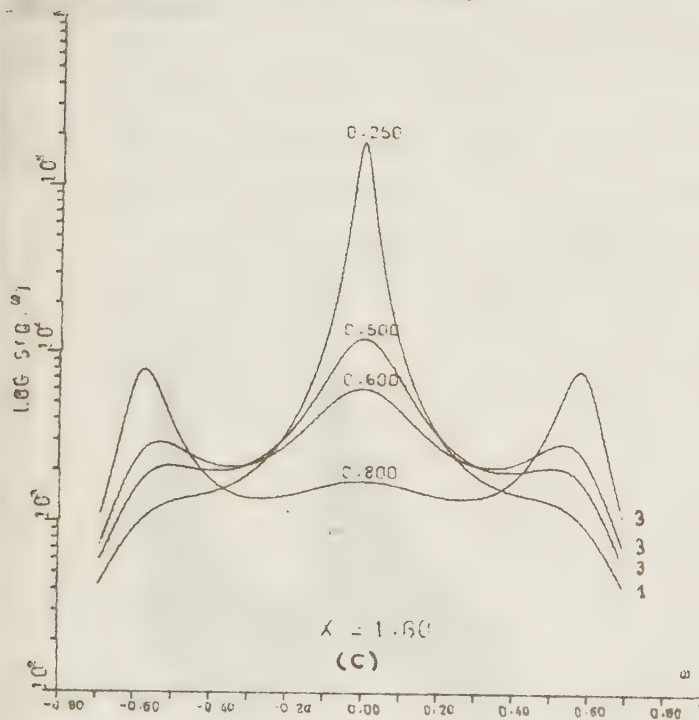
Fig. 16 : Dynamischer Strukturfaktor in Abhängigkeit von x für verschiedene Werte von v/v_0 . Dies entspricht vertikalen Schnitten durch die in in Fig. 15 angegebenen Bereiche.



DYNAMISCHER STRUKTURFAKTOR
(110,1-10)-MODE

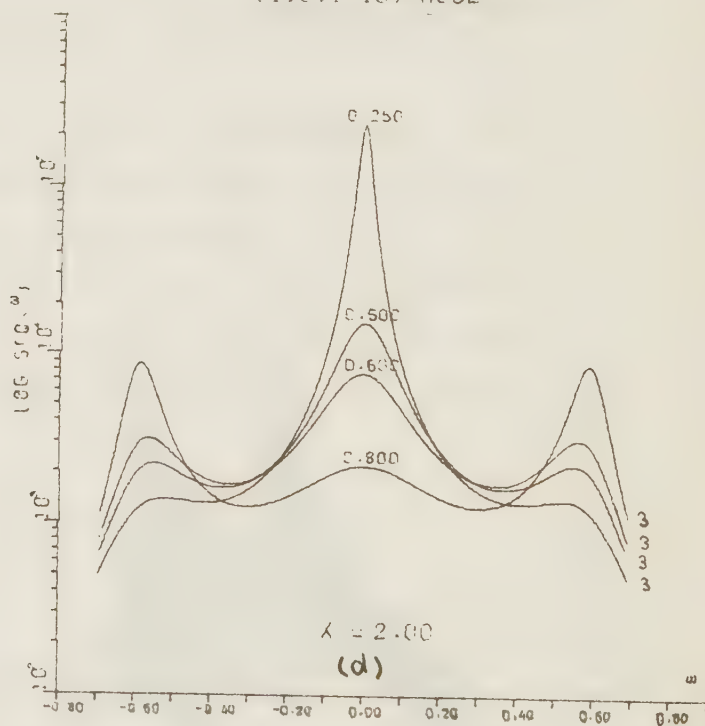


DYNAMISCHER STRUKTURFAKTOR
(110,1-10)-MODE



DYNAMISCHER STRUKTURFAKTOR
(110,1-10)-MODE

$\zeta = 0.02 \quad \nu/\omega_0 = 0.012$
 $\sigma/\omega_0 = 0.25 \quad 0.50 \quad 0.60 \quad 0.80$
 $T = 55.7 \quad 73.3 \quad 88.3 \quad 141.3$



DYNAMISCHER STRUKTURFAKTOR
(110,1-10)-MODE

$\zeta = 0.02 \quad \nu/\omega_0 = 0.010$
 $\sigma/\omega_0 = 0.25 \quad 0.50 \quad 0.60 \quad 0.80$
 $T = 55.7 \quad 73.3 \quad 88.8 \quad 141.3$

Fig. 17 : Dynamischer Strukturfaktor in Abhängigkeit von ν/ν_0 für fest vorgegebenes x . Dies entspricht horizontalen Schnitten durch die in Fig. 15 angegebenen Bereiche.

Demgegenüber liegt im hochfrequenten Bereich $\Omega^0(q) \gg \gamma$ (bzw. $x \gg 1$) eine 3-Peak-Struktur vor. Ein lokales Gleichgewicht kann sich nicht einstellen, da der langsame Relaxationsmode sich nicht mehr den akustischen Moden anpassen kann. Der resultierende Strukturfaktor läßt sich unter Benutzung von (2.73) zerlegen in eine zentrale Komponente $S_c(q, \omega)$ und in zwei Seitenbänder $S_s(q, \omega)$

$$(2.82) \quad S_{xx-xy}^{(4,4)}(q, \omega) = S_c(q, \omega) + S_s(q, \omega) \quad .$$

Näherungsweise erhält man mit $\omega \ll \gamma$ für die zentrale Komponente

$$(2.83) \quad S_c(q, \omega) \approx \frac{2}{\beta \varrho} \left(\frac{\delta^2}{\Omega^2 \Omega'^2} \right) \frac{\Gamma_c^2}{\omega^2 + \Gamma_c^2} \quad ,$$

wobei deren Breite Γ_c bestimmt ist durch

$$(2.84) \quad \Gamma_c = \gamma \left(\frac{\Omega}{\Omega^0} \right)^2 = \gamma \vartheta^2 \quad .$$

Bei Annäherung an T_{sc} , d.h. für $\vartheta \rightarrow 0$, wird die zentrale Komponente immer δ -funktionsähnlicher. Ihre Intensität ergibt sich zu

$$(2.85) \quad I_c(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega S_c(q, \omega) = \frac{2\pi}{\beta \varrho} \left(\frac{\delta}{\Omega^0} \right)^2 \frac{1}{\Omega(q)^2} \propto \chi_{xx-xy}^{(4,4)}(q) \quad ;$$

sie divergiert für $\Omega \rightarrow 0$. Für die Phonon-Seitenbänder bei

$$(2.86) \quad \omega \approx \pm \Omega^0(q) - \frac{1}{2} \Gamma_s(q)$$

erhält man mit $\delta^2 \ll \Omega'^2$ aus (2.73)

$$(2.87) \quad S_s(q, \omega) \approx \frac{2}{\beta \varrho} \frac{\Gamma_s}{(\omega^2 - \Omega'^2)^2 + (\omega \Gamma_s)^2} \quad ,$$

wobei die diesbezügliche Breite Γ_s gegeben ist durch

$$(2.88) \quad \Gamma_s(q, \omega) = \frac{\gamma \delta^2}{\omega^2 + \gamma^2} \approx \gamma \left(\frac{\delta}{\Omega^0} \right)^2 \equiv \Gamma_s$$

Für $\delta^2 \rightarrow 0$, d.h. $\vartheta \rightarrow 1$, treten die Phonon-Maxima immer deutlicher hervor und im Limes $\Gamma_s \rightarrow 0$ wird anstelle von (2.87)

$$(2.89) \quad S_s(q, \omega) = \frac{2\pi}{\beta \varrho} \cdot \frac{1}{2\Omega'^2} \left[\delta(\omega - \Omega^0) + \delta(\omega + \Omega^0) \right]$$

erhalten. Für die Intensität ergibt sich in diesem Fall

$$(2.90) \quad I_s(q) = \frac{2\pi}{\rho g} \cdot \frac{1}{\Omega^0(q)^2} = \frac{2\pi}{\rho g} \vartheta^2 \frac{1}{\Omega(q)^2} .$$

Ein Vergleich von (2.84) und (2.85) mit (2.88) und (2.90) zeigt, daß sich die Breiten umgekehrt wie die Intensitäten der Peaks verhalten

$$(2.91) \quad \frac{I_s}{I_c} = \frac{\Gamma_c}{\Gamma_s} = \left(\frac{\Omega}{\delta} \right)^2 .$$

Bei Annäherung an die Gitterinstabilität $\Omega=0$ wird die gesamte Intensität der Seitenbänder in den zentralen Peak eingebracht, was besonders deutlich zum Ausdruck kommt, wenn man die Intensität der zentralen Komponente mit der Gesamtintensität $I_r = I_c + I_s$ vergleicht

$$(2.92) \quad \frac{I_c}{I_r} = \left(\frac{\delta}{\Omega^0} \right)^2 \rightarrow 1 \quad \text{für} \quad \vartheta \rightarrow 0 .$$

Anzumerken bleibt, daß der Strukturfaktor (2.73), welcher, abgesehen von $\Gamma_0=0$, von derselben Form ist wie der von Shirane et al. [Shi 71b, Axe 74], nicht das gemessene Linien-Profil (Fig. 6) in Übereinstimmung mit der Phononen-Dispersion erklärt: Um nämlich die beobachtete Linienform zu erhalten, muß eine Relaxationsfrequenz γ_{str} vorgegeben werden, welche um einen Faktor 20 kleiner ist als das bei der Anpassung der Phononen-Dispersion erforderliche γ_{ph} (Fig. 5b). Diese Diskrepanz deutet möglicherweise darauf hin, daß im extrem niederfrequenten Bereich das Verhalten des Systems durch einen zusätzlichen Relaxations-Mechanismus bestimmt sein könnte, welcher nicht-elektronischer Natur ist. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß die Seitenbänder-Maxima des Strukturfaktors gegenüber $\text{Re}\Omega^{(2)}$ beträchtlich zu kleineren Frequenzen verschoben sind. So verschwinden für $\vartheta=0$ die Satelliten-Moden bereits für $x=\sqrt{2+\sqrt{3}} \approx 2$, nach Gl. (2.78), in den Schultern der zentralen Komponente, während $\text{Re}\Omega^{(2)}$ erst bei $x=1/2$ null wird gemäß (2.45). Dies würde bedeuten, daß sich die ursprüngliche Diskrepanz von $\gamma_{ph}/\gamma_{str} \approx 20$ auf einen Faktor 5 reduziert. Von Shirane und Axe [Shi 71b, Axe 73] wurde in diesem Zusammenhang vorgeschlagen, daß diese Relaxation möglicherweise zurückzuführen sei auf die unterschiedliche Phonon-Ausbreitung im stoßfreien bzw. stoßdominanten Regime. Um dem Rechnung zu tragen, wäre eine Behandlung erforderlich, die eine Mode-Mode-Kopplung an andere Phonon-Zweige berücksichtigte [Nik 74].

III. MIKROSKOPISCHES MODELL

Die zentralen Gleichungen des phänomenologischen Modells sind die gekoppelten Bewegungsgleichungen (2.25) und (2.26) für die d-Bandbesetzung n_i sowie die elastische Verschiebung u_i , aus denen einerseits die Säkulargleichung (2.30) der gekoppelten Normal-Moden und andererseits die dynamischen Suszeptibilitäten (2.53) erhalten werden. Die Parameter, welche in dieses Modell eingehen, sind die Relaxationsfrequenz γ , die effektive Zustandsdichte Z und das Deformationspotential D , wobei die beiden letztgenannten Größen nur in der Kombination ZD^2 , Gl. (2.21), vorkommen und durch Anpassung an die experimentell ermittelten Werte von v/v_0 eliminiert werden. Die Frage nach der mikroskopischen Natur der elektronischen Relaxations-Prozesse stellt sich für das phänomenologische Modell nicht. Ihr soll jedoch im Rahmen einer mikroskopischen Transporttheorie, welche sich allein auf die Wechselwirkung der d-Elektronen mit den Phononen des Gitters stützt, in diesem Kapitel nachgegangen werden.

Im mikroskopischen Modell treten an die Stelle der d-Bandbesetzung n_i die elektronischen Dichtefluktuationen $\delta \rho_{ii'}$, (3.3); die elastischen Verzerrungen ϵ_{ij} werden nach Phonon-Normalkoordinaten A_λ , (3.15), entwickelt. Die Rolle der freien Energie $F(\epsilon, n)$ geht über auf den Hamilton-Operator von Pytte [Pyt 70,71]. Indem die Kopplung der elastischen Verzerrung an die elektronische Dichtefluktuation (3.20) auf die Form einer Elektron-Phonon-Wechselwirkung (3.24) gebracht wird, läßt sich der Hamilton-Operator in den eines Elektron-Phonon-Systems umformen, wofür es bereits geeignete Formulierungen einer Transporttheorie gibt [Hol 64, Pra 64, Enz 68, Sch 69]. Mit dem entsprechenden Hamilton-Operator, welcher die Bandstruktur der d-Elektronen berücksichtigt, werden in üblicher Weise Bewegungsgleichungen für die Operatoren und deren Erwartungswerte aufgestellt. Es zeigt sich dabei, daß die Struktur dieser Gleichungen, (3.26) und (3.30), derjenigen von (2.25) und (2.26) ähnlich ist. Mit Hilfe der Methode der Funktional-Ableitungen werden daraus exakte Gleichungen, eine Dyson-Gleichung für die Phononen, (3.81), sowie eine Bethe-Salpeter-Gleichung, (3.76), für die elektronischen Fluktuationen, erhalten. Durch Retardierung gelangt man zu den entsprechenden Response-Funktionen (3.124) und (3.148), welche sich im phänomenologischen Modell aus den Bewegungsgleichungen (2.25) und (2.26) unter Hinzunahme "äußerer Felder" (2.50)

ergeben. Diesen äußeren Feldern entsprechen im Rahmen des mikroskopischen Modells geeignet gewählte Potentiale J und U (3.31).

Die Benutzung der Leiter-Approximation (3.78) erlaubt es, die Bethe-Salpeter-Gleichung (3.76) auf die Form einer linearisierten Boltzmann-Peierls-Transport-Gleichung (3.108) zu bringen mit einem selbstkonsistenten Feld $\tilde{U}$, welches die Wirkung der Gitterverzerrung auf die elektronischen Dichtefluktuations zum Ausdruck bringt. Mit Hilfe der Relaxationszeit-Näherung läßt sich für diese Transportgleichung eine formale Lösung (3.121) angeben, welche die Berechnung der dynamischen Suszeptibilitäten (3.134) und (3.156) gestattet sowie zu einer Bestimmungsgleichung (3.158) für die Frequenzen der gekoppelten Moden führt, die ihrer Struktur nach der Säkulargleichung (2.30) entspricht. Die Transport-Relaxationsfrequenzen (3.118), welche zwischen Inter- und Intraband-Streuung unterscheiden, sind ebenso wie die temperatur-abhängige, effektive Zustandsdichte $Z(T)$ (3.136) im Prinzip berechenbar unter Berücksichtigung der für die A15-Verbindungen charakteristischen Bandstruktur. Bemerkenswert ist ferner die weitgehende Parallelität zwischen dem mikroskopischen und dem phänomenologischen Modell, obgleich die in Kapitel III verwendeten Methoden wesentlich verschieden sind von denen in Kapitel II.

III.1 Hamilton-Operator und Normalkoordinaten

Der Hamilton-Operator, auf dem unser mikroskopisches Modell basiert, wurde von Pytte [Pyt 70,71] für die Beschreibung des Phasenübergangs in den A15-Verbindungen vorgeschlagen. Als entscheidend für die Dynamik wird allein die Wechselwirkung der d-Elektronen mit akustischen Phononen betrachtet. Optische Phononen bleiben außer Betracht. Von einer anharmonischen Phonon-Wechselwirkung wird ebenso abgesehen wie von der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Wegen der von den Leitungselektronen bewirkten Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung ist diese Annahme für die d-Elektronen wohl begründet. Abgesehen von den drei, in der kubischen Phase entarteten d-Bändern werden keine weiteren s,p-Bänder berücksichtigt, da sie für die Dynamik des Modells keine wesentliche Rolle spielen. Dagegen finden Inter- und Intraband-Übergänge der d-Elektronen untereinander auf Grund

der Elektron-Phonon-Wechselwirkung explizite Berücksichtigung.
Für die freien d-Elektronen lautet nun der Hamilton-Operator

$$(3.1) \quad H_d = \sum_{\underline{k}, l} \epsilon_{kl}^0 a_l^\dagger(\underline{k}) a_l(\underline{k})$$

Dabei ist $l=x,y,z$ der Bandindex für die drei d-Bänder, welche in der kubischen Phase miteinander entartet sind, und ϵ_{kl}^0 die Bandenergie. Die Operatoren $a_l(\underline{k})$ gehorchen der üblichen Antivertauschung

$$(3.2) \quad [a_l(\underline{k}), a_{l'}^\dagger(\underline{k}')]_+ = \delta_{\underline{k}, \underline{k}'} \delta_{l, l'}$$

Interband-Übergänge der d-Elektronen werden in diesem Formalismus beschrieben durch die Fourier-Komponenten der Dichte

$$(3.3) \quad \rho_{ll'}(\underline{k}, q) = a_l^\dagger(\underline{k}) a_{l'}(\underline{k}+q)$$

für welche der Kommutator

$$(3.4) \quad [\rho_{ll'}(\underline{k}, q), \rho_{mm'}(\underline{k}', q')]_- = (a_l^\dagger(\underline{k}) a_{m'}(\underline{k}'+q') \delta_{l'm} \delta_{\underline{k}, \underline{k}'+q} - a_m^\dagger(\underline{k}') a_{l'}(\underline{k}+q) \delta_{lm'} \delta_{\underline{k}, \underline{k}'+q'})$$

ergibt.

Für das elastische Gitter wird angenommen, daß es aus N Elementarzellen der Masse M besteht, wobei $\underline{R}_\nu(t)$ die momentane Schwerpunkts-Koordinate und $\underline{R}_\nu^0$ die zugehörige Gleichgewichtslage der ν -ten Zelle ist. Die Verschiebung ist $\underline{u}(\nu, t)$ (vgl. (C.1) mit $\nu \equiv (\underline{l}, \kappa)$). Der Gitter-Hamiltonian wird nun ausgedrückt durch die lokalen Verzerrungskomponenten $e_{ij}(\nu)$ (2.2) mit $\underline{x} \equiv \underline{R}_\nu^0$

$$(3.5) \quad H_G = \frac{1}{2} \sum_{\nu=1}^N M \dot{\underline{u}}(\nu)^2 + \frac{1}{2N} \sum_{\nu=1}^N \sum_{ijmn} c_{ijmn}^0 e_{ij}(\nu) e_{mn}(\nu)$$

Wegen der kubischen Symmetrie gibt es nach (2.5) nur drei unabhängige elastische Konstanten c_{11}^0 , c_{12}^0 und c_{44}^0 , sodaß sich (3.5) auf

$$(3.6) \quad H_G = \frac{1}{2} \sum_{\nu} M \dot{\underline{u}}(\nu)^2 + \frac{1}{2} c_{11}^0 \frac{1}{N} \sum_{\nu} (e_{xx}^2(\nu) + e_{yy}^2(\nu) + e_{zz}^2(\nu)) + c_{12}^0 \frac{1}{N} \sum_{\nu} (e_{xx}(\nu) e_{yy}(\nu) + e_{xx}(\nu) e_{zz}(\nu) + e_{yy}(\nu) e_{zz}(\nu)) + 2c_{44}^0 \frac{1}{N} \sum_{\nu} (e_{xy}^2(\nu) + e_{xz}^2(\nu) + e_{yz}^2(\nu))$$

reduziert. Durch nicht-verschwindende thermische Erwartungswerte $\langle e_{ij} \rangle$ werden Abweichungen von der Symmetrie der Hochtemperatur-Phase beschrieben

$$(3.7) \quad e_{ij}(\nu) = \langle e_{ij} \rangle + \epsilon_{ij}(\nu) \quad ,$$

insbesondere ist in der tetragonal verzerrten Tieftemperatur-Phase

$$(3.8) \quad \langle e_{ij} \rangle = \delta_{ij} \{ e_a (\delta_{ix} + \delta_{iy}) + e_c \delta_{iz} \} \quad .$$

$\epsilon_{ij}(\nu)$ sind lokale Fluktuationen um die statischen Verzerrungen $\langle e_{ij} \rangle$. Setzt man (3.7) in (3.6) ein, so zerfällt der Gitter-Hamiltonian in einen statischen Teil $H_G^{(0)}$ und in zwei weitere Terme, $H_G^{(1)}$ und $H_G^{(2)}$, welche linear bzw. quadratisch in den Fluktuationen $\epsilon_{ij}(\nu)$ sind. $H_G^{(2)}$ hat dabei dieselbe Form wie (3.6) mit dem Unterschied, daß $e_{ij}(\nu)$ durch $\epsilon_{ij}(\nu)$ ersetzt wird.

Zweckmäßigerweise entwickelt man die elastischen Fluktuationen nach Phonon-Normalkoordinaten. Bekanntlich sind die elastische Verschiebung $\underline{u}(\nu)$ und der dazu kanonisch konjugierte Impuls $\underline{p}(\nu)$

$$(3.9) \quad \underline{u}(\nu) = \sum_{q\lambda} e^{iq \cdot R_\nu} \frac{1}{\sqrt{2\Omega_\lambda(q)MN}} \underline{e}(q\lambda) A_\lambda(q) \quad \underline{p}(\nu) = \sum_{q\lambda} e^{-iq \cdot R_\nu} i \sqrt{\frac{\Omega_\lambda(q)M}{2N}} \underline{e}(-q\lambda) B_\lambda(q) \quad ,$$

wobei die quantisierten Normal-Koordinaten $A_\lambda(q)$ und $B_\lambda(q)$ mit den eigentlichen Phonon-Operatoren $b_\lambda^{(\dagger)}(q)$ verknüpft sind durch

$$(3.10) \quad A_\lambda(q) = (b_\lambda^\dagger(-q) + b_\lambda(q)) = A_\lambda^\dagger(-q) \quad B_\lambda(q) = (b_\lambda^\dagger(q) - b_\lambda(-q)) = -B_\lambda^\dagger(-q) \quad .$$

(q, λ) charakterisiert ein Phonon des akustischen Zweigs λ mit Wellenvektor $\underline{q}$, der Polarisation $\underline{e}(q\lambda)$ und der (harmonischen) Frequenz $\Omega_\lambda^0(q)$. (*) Die Vertauschungsrelation der kanonischen Variablen (3.9)

$$(3.11) \quad [u_i(\nu), p_j(\nu')]_- = i \delta_{ij} \delta_{\nu, \nu'}$$

überträgt sich auf die Operatoren (3.10) wie folgt

$$(3.12) \quad [A_\lambda(q), B_{\lambda'}(q')]_- = 2 \delta_{q, q'} \delta_{\lambda, \lambda'} \quad .$$

Die elastische Verzerrung läßt sich mit (3.9) ebenfalls nach Phonon-Nor-

(*) Optische Zweige sind weggelassen. Wenn jedoch der Gitter-Hamiltonian (3.17) noch optische Moden gleicher Symmetrie und eine bilineare, piezo-optische Kopplung enthält, dann läßt sich auch die Untergitter-Verzerrung [Noo 73] mit berücksichtigten durch eine exakte Diagonalisierung der dynamischen Matrix.

mal-Koordinaten entwickeln. Es ist

$$(3.13) \quad e_{ij}(\nu) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}^0_{\nu}} e_{ij}(\mathbf{q}) \quad ;$$

anstelle von (3.7) ergibt sich damit für die Fourierkomponenten

$$(3.14) \quad e_{ij}(\mathbf{q}) = \langle e_{ij} \rangle N \Delta(\mathbf{q}) + \epsilon_{ij}(\mathbf{q}) \quad .$$

Durch die Bornsche δ -Funktion $\Delta(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\nu} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}^0_{\nu}}$ ist die Quasi-Impulserhaltung garantiert. Die Fluktuationen $\epsilon_{ij}(\mathbf{q})$ sind definiert durch

$$(3.15) \quad \epsilon_{ij}(\mathbf{q}) = \sum_{\lambda} \frac{\alpha_{ij}(\mathbf{q}\lambda)}{\sqrt{2\Omega_{\lambda}^0(\mathbf{q})}} A_{\lambda}(\mathbf{q}) = \epsilon_{ij}^{\dagger}(-\mathbf{q})$$

mit

$$(3.16) \quad \alpha_{ij}(\mathbf{q}\lambda) = \frac{i}{2} \sqrt{\frac{N}{M}} (q_i e_j(\mathbf{q}\lambda) + q_j e_i(\mathbf{q}\lambda)) = \alpha_{ij}^*(-\mathbf{q}\lambda) \quad .$$

Setzt man (3.13) bis (3.15) in (3.6) ein, so erhält man schließlich für den Gitter-Hamiltonian

$$(3.17) \quad \begin{aligned} H_G^{(0)} &= [c_{11}^0 (e_a^2 + \frac{1}{2} e_c^2) + c_{12}^0 (e_a^2 + 2e_a e_c)] \\ H_G^{(1)} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}\lambda} \frac{\Delta(\mathbf{q})}{\sqrt{2\Omega_{\lambda}^0(\mathbf{q})}} \{ [(c_{11}^0 + c_{12}^0) e_a + c_{12}^0 e_c] (\alpha_{xx}(\mathbf{q}\lambda) + \alpha_{yy}(\mathbf{q}\lambda)) + [c_{11}^0 e_c + 2c_{12}^0 e_a] \alpha_{zz}(\mathbf{q}\lambda) \} A_{\lambda}(\mathbf{q}) \\ H_G^{(2)} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}\lambda} \Omega_{\lambda}^0(\mathbf{q}) \frac{1}{2} (A_{\lambda}(\mathbf{q}) A_{\lambda}(-\mathbf{q}) - B_{\lambda}(\mathbf{q}) B_{\lambda}(-\mathbf{q})) \end{aligned}$$

Die in $H_G^{(2)}$ vorkommenden Phonon-Frequenzen sind bestimmt durch die Gleichung

$$(3.18) \quad \begin{aligned} \Omega_{\lambda}^0(\mathbf{q})^2 &= \frac{1}{N^2} \{ c_{11}^0 (|\alpha_{xx}(\mathbf{q}\lambda)|^2 + |\alpha_{yy}(\mathbf{q}\lambda)|^2 + |\alpha_{zz}(\mathbf{q}\lambda)|^2) + \\ &+ 2c_{12}^0 (\alpha_{xx}(\mathbf{q}\lambda)\alpha_{yy}(-\mathbf{q}\lambda) + \alpha_{yy}(\mathbf{q}\lambda)\alpha_{zz}(-\mathbf{q}\lambda) + \alpha_{zz}(\mathbf{q}\lambda)\alpha_{xx}(-\mathbf{q}\lambda)) + \\ &+ 4c_{44}^0 (|\alpha_{xy}(\mathbf{q}\lambda)|^2 + |\alpha_{yz}(\mathbf{q}\lambda)|^2 + |\alpha_{zx}(\mathbf{q}\lambda)|^2) \} = \Omega_{\lambda}^0(-\mathbf{q}) \quad , \end{aligned}$$

die sich auf die bekannten Frequenzen des kubischen Kristalls reduziert, sofern man $\underline{q}$ parallel zu den Hauptausbreitungsrichtungen wählt. Beispielsweise ergeben sich für $\underline{q} = (110)q/\sqrt{2}$ und $\varrho = MN$ die Frequenzen

$$(3.19) \quad \begin{aligned} \lambda = L \quad \underline{e} &= (110)/\sqrt{2} & \Omega_L^0(\mathbf{q})^2 &= \frac{1}{2\varrho} (c_{11}^0 + c_{12}^0 + 2c_{44}^0) q^2 \\ \lambda = T_1 \quad \underline{e} &= (1\bar{1}0)/\sqrt{2} & \Omega_{T_1}^0(\mathbf{q})^2 &= \frac{1}{2\varrho} (c_{11}^0 - c_{12}^0) q^2 \\ \lambda = T_2 \quad \underline{e} &= (001) & \Omega_{T_2}^0(\mathbf{q})^2 &= \frac{1}{\varrho} c_{44}^0 q^2 \quad . \end{aligned}$$

Hinsichtlich der Kopplung der elektronischen Dichte (3.3) an die elastische Verzerrung (3.15) gelten die gleichen Symmetrieüberlegungen wie für (2.9); demzufolge ergibt sich in niedrigster Ordnung eine lineare Kopplung der Form

$$(3.20) \quad H_{G-d} = \frac{1}{N} \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{q} \\ ijmn}} G_{ijmn} e_{ij}(\mathbf{q}) \rho_{mn}(\mathbf{k}, -\mathbf{q}) .$$

Das Deformationspotential G_{ijmn} besitzt dieselben Transformationseigenschaften wie die elastischen Konstanten c_{ijmn}^0 . Es existieren daher, in Analogie zu (2.5), nur drei unabhängige Kopplungsparameter, nämlich G_{11} , G_{12} und G_{44} . Beschränkt man sich auf elektronische Dichtefluktuationen im selben Band, was gleichbedeutend mit $G_{44}=0$ ist, so erhält man anstelle von (3.20)

$$(3.21) \quad H_{G-d} = G_{11} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} [e_{xx}(\mathbf{q}) \rho_{xx}(\mathbf{k}, -\mathbf{q}) + e_{yy}(\mathbf{q}) \rho_{yy}(\mathbf{k}, -\mathbf{q}) + e_{zz}(\mathbf{q}) \rho_{zz}(\mathbf{k}, -\mathbf{q})] + \\ + G_{12} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} [e_{xx}(\mathbf{q}) (\rho_{yy}(\mathbf{k}, -\mathbf{q}) + \rho_{zz}(\mathbf{k}, -\mathbf{q})) + e_{yy}(\mathbf{q}) (\rho_{zz}(\mathbf{k}, -\mathbf{q}) + \rho_{xx}(\mathbf{k}, -\mathbf{q})) + e_{zz}(\mathbf{q}) (\rho_{xx}(\mathbf{k}, -\mathbf{q}) + \rho_{yy}(\mathbf{k}, -\mathbf{q}))] .$$

Führt man in Anlehnung an (2.3) geeignete symmetrie-bezogene Linearkombinationen $e_{\alpha}(\mathbf{q})$ und $\rho_{\alpha}(\mathbf{k}, -\mathbf{q})$ ($\alpha=1,2,3$) ein, so läßt sich (3.21) in eine Form bringen, welche völlig analog zu (2.10) ist, nämlich

$$(3.22) \quad H_{G-d} = (G_{11} + 2G_{12}) \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} e_1(\mathbf{q}) \rho_1(\mathbf{k}, -\mathbf{q}) + (G_{11} - G_{12}) \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} (e_2(\mathbf{q}) \rho_2(\mathbf{k}, -\mathbf{q}) + e_3(\mathbf{q}) \rho_3(\mathbf{k}, -\mathbf{q})) .$$

Setzt man für das longitudinale Deformationspotential $G_{11} = -2G_{12}$ [Pyt 70], so schränkt man die Kopplung auf volumenerhaltende Scherungen ein; setzt man dagegen das transversale Deformationspotential $G_{12} = 0$, so wird offensichtlich nur die Kopplung an den Kompressions-Mode berücksichtigt.

Der Wechselwirkungs-Hamiltonian (3.20) zerfällt mittels (3.14) und (3.15) in einen bezüglich der elastischen Fluktuationen statischen Teil

$$(3.23) \quad H_{G-d}^{(0)} = \sum_{\substack{\mathbf{k} \\ ijmn}} G_{ijmn} \langle e_{ij} \rangle \rho_{mn}(\mathbf{k}, 0) ,$$

welcher in der tetragonal verzerrten Phase, wo $\langle e_{ij} \rangle \neq 0$, Anlaß zu einer Aufspaltung der Bandenergien $\epsilon_{\mathbf{k}1}^0$ gibt, sowie in einen linearen Term, der sich mittels (3.15) auf die übliche Form einer Elektron-Phonon-Wechselwirkung bringen läßt, nämlich

$$(3.24) \quad H_{G-d}^{(1)} = \sum_{\substack{\mathbf{k} \ell \ell' \\ \lambda \lambda'}} g_{\ell \ell' \lambda}(\mathbf{q}) A_{\lambda}(\mathbf{q}) \rho_{\ell \ell'}(\mathbf{k}, -\mathbf{q}) .$$

Dabei ist das Matrixelement, welches die Kopplung der d-Elektronen an akustische Phononen mit (q, λ) beschreibt, durch

$$(3.25) \quad g_{ee'\lambda}(q) = \frac{1}{N} \sum_{ij} G_{ijee'} \frac{\alpha_{ij}(q\lambda)}{\sqrt{2\Omega_{\lambda}(q)}} = g_{ee'\lambda}^*(-q)$$

definiert.

III.2 Bewegungsgleichungen

Der Gesamt-Hamiltonian ist nun die Summe aus (3.1), (3.17), (3.23) und (3.24); die zugehörigen Heisenberg-Bewegungsgleichungen für die Operatoren $A_{\lambda}(q, t)$ und $a_l(k, t)$ lauten unter Benutzung der Vertauschungsrelationen (3.2) und (3.12):

$$(3.26) \quad \left(i \frac{\partial}{\partial t} - \tilde{\epsilon}_{kl} \right) a_l(k, t) = \sum_{q\lambda, e} g_{ee'\lambda}(q) a_{e'}(k-q, t) A_{\lambda}(q, t)$$

Dabei ist wegen (3.23) die Bandenergie ϵ_{kl}^0 renormiert worden zu

$$(3.27) \quad \tilde{\epsilon}_{kl} = \epsilon_{kl}^0 + \sum_i G_{iill} \langle e_{ii} \rangle = \epsilon_{kl}^0 + \Delta_l, \quad ,$$

wobei mit (3.8) und $e_a = -\frac{1}{2}e_c$, was für eine volumenerhaltende Verzerrung gilt, die Verschiebung der Bandkanten definiert ist als

$$(3.28) \quad \Delta_l = (3\delta_{lz} - 1) \frac{1}{2} (G_{11} - G_{12}) e_c$$

In der tetragonalen Phase, wo eine spontane, statische Verzerrung $\langle e_{zz} \rangle = e_c \neq 0$ vorliegt, spaltet also das in der kubischen Phase dreifach entartete d-Band in ein Singulett und in ein Dublett auf, deren relative Lagen vom Deformationspotential $(G_{11} - G_{12})$ abhängen.

Die Bewegungsgleichung für $A_{\lambda}(q, t)$

$$(3.29) \quad - \frac{\partial^2}{\partial t^2} A_{\lambda}(q, t) = \left[[A_{\lambda}(q, t), H]_-, H \right]_- = -\Omega_{\lambda}^2(q) [B_{\lambda}(-q, t), H]_-$$

enthält im Unterschied zu (3.26) noch statische Teile, welche wegen $\alpha_{ii}(q\lambda)\Delta(q)$ verschwinden, sofern man die Impulse auf die 1. Brillouin-Zone beschränkt. Anders als bei Pytte sollen in Hinblick auf die Benutzung von Greenschen Funktionen die statischen Anteile der elektronischen Dichte (3.3), nämlich $\langle \rho_{ee}(k, 0) \rangle$, nicht abgespalten werden. Man erhält deshalb als Bewegungs-

gleichung für $A_\lambda(q)$

$$(3.30) \quad -\frac{1}{2\Omega_\lambda^0(q)} \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \Omega_\lambda^0(q)^2 \right) A_\lambda(qt) = \sum_{k,l} g_{ell\lambda}(-q) a_l^\dagger(kt) a_l(k+q, t) .$$

Die beiden Bewegungsgleichungen (3.26) und (3.30) bilden den Ausgangspunkt für die weitere Behandlung des gekoppelten Elektron-Phonon-Systems. Insbesondere werden aus (3.26) und (3.30) Bewegungsgleichungen für geeignete thermische Erwartungswerte und für höhere Korrelationsfunktionen, die man aus diesen durch Funktional-Ableitung gewinnt, erhalten.

Da das Ziel dieses Kapitels die Formulierung einer Transporttheorie ist, mithin also *Nicht-Gleichgewichtsvorgänge* beschrieben werden sollen, setzt man üblicherweise das System einer fiktiven, äußeren Störung H_{ext} aus, deren spezielle Form eine Frage der Zweckmäßigkeit ist. Da gleichermaßen die "Antwort" des elektronischen wie des Phonon-Untersystems untersucht werden soll, wählt man für H_{ext}

$$(3.31) \quad H_{\text{ext}}(t) = \sum_{q\lambda} J_\lambda(qt) A_\lambda^\dagger(qt) + \sum_{qll'} U_{ell'}(qt) \varrho_{ll'}^\dagger(qt) = \\ = \sum_{q\lambda} J_\lambda(qt) A_\lambda(-qt) + \sum_{k_1, k_2, l_1, l_2} U_{l_1 l_2}(k_1 - k_2, t) a_{l_1}^\dagger(k_1 t) a_{l_2}(k_2 t) .$$

Während das Phonon-Feld $J_\lambda(qt)$ an der Normalkoordinate $A_\lambda(qt)$ angreift, koppelt das elektronische Potential $U_{ell'}(qt)$ wegen der Teilchenzahlerhaltung an die Dichtekomponente $\varrho_{ll'}(qt)$. Die Störpotentiale sind beliebig vorgebbare Funktionen; ihre physikalische Interpretation ist belanglos, solange man sich nur für die dynamischen Eigenschaften des Systems interessiert.

Das gekoppelte Elektron-Phonon-System, welches sich nun unter dem Einfluß von (3.31) entwickelt, läßt sich entweder in der Heisenberg-Darstellung mit $H' = H + H_{\text{ext}}$ oder in einer Wechselwirkungs-Darstellung bezüglich H_{ext} behandeln. Von den beiden Alternativen soll die letztere gewählt werden: die Operatoren sind in dieser Darstellung die gleichen wie bei abgeschalteter Störung, d.h. $X(t) = e^{iHt} X e^{-iHt}$. Die Dynamik des Systems wird damit allein durch $H_{\text{ext}}(t)$ bestimmt; die gesamte Abhängigkeit von den Störpotentialen J und U steckt in der sogenannten S-Matrix

$$(3.32) \quad S(-i\beta, 0) = T \exp \left\{ (-i) \int_0^{-i\beta} dt H_{\text{ext}}(t) \right\} \equiv S ,$$

welche auf imaginäre Zeiten t verallgemeinert ist. Es wird in dieser Arbeit die Matsubara-Technik [Abr 63] verwendet, die auf der imaginären t -Achse

das Verhalten der Korrelationsfunktionen untersucht. Dementsprechend erstreckt sich auch der Zeitordnungs-Operator T auf imaginäre Zeiten: eine Zeit t heißt umso "später", je weiter unten sie auf der imaginären Zeitachse liegt. Durch Multiplikation mit i erhält man für reelles it die übliche Ordnungsrelation. Sinngemäß müssen nun auch die Stufenfunktion $\Theta(t)$ sowie die δ -Funktion für imaginäre Zeiten erweitert werden, beispielsweise

$$(3.33) \quad \Theta(t) = \begin{cases} 1 & \text{für } 0 < t \leq -i\beta \\ 0 & \text{für } 0 > t \geq i\beta \end{cases}$$

Für imaginäre Zeiten besitzt die δ -Funktion die gleichen Eigenschaften wie für reelle Zeiten, das Integrationsintervall beschränkt sich jedoch auf $[0, -i\beta]$; darüber hinaus gilt die Periodizität $\delta(t) = \delta(t - i\beta)$ für $0 > t \geq i\beta$. Diese und alle folgenden imaginärzeitigen Größen orientieren sich an der Nomenklatur von Kadanoff und Baym [Kad 62, Amb 63, Lur 70]. In Gegenwart der äußeren Störung (3.31) ist nun der thermische Erwartungswert eines Operators $X(t)$ durch

$$(3.34) \quad \langle\langle X(qt) \rangle\rangle = \langle S^{-1}(0,t) X(qt) S(t,0) \rangle = \frac{\langle T(S X(qt)) \rangle}{\langle T S \rangle}$$

gegeben, wobei $\langle \dots \rangle$ den üblichen, mit $e^{\beta H}$ gebildeten Gleichgewichts-Erwartungswert bezeichnet. Für die Umformung von (3.34) wird ferner die Gruppeneigenschaft der S -Matrix (3.32) ausgenutzt. Die Antwort des ursprünglich im Gleichgewicht befindlichen Systems auf eine äußere Störung wird gerade durch die mittels (3.34) definierten Nicht-Gleichgewichts-Größen beschrieben, welche für $U, J \rightarrow 0$ in ihre Gleichgewichtswerte übergehen. Weiter lassen sich durch Funktional-Ableitung nach den Störpotentials U bzw. J geeignete Korrelationsfunktionen (3.45) und (3.46) sowie die zugehörigen exakten Bewegungsgleichungen erhalten [Kad 62, Ami 70]. Der thermische Erwartungswert der S -Matrix übernimmt dabei die Rolle eines erzeugenden Funktional [Mar 59, Bon 62]. Von verschiedenen Autoren [Bay 61a, Eng 63, Mei 70b, 71], die rein formal eine fiktive Störung der Form (3.31) einführen, ist die Funktional-Ableitungs-Methode zur Behandlung des Elektron-Phonon-Systems ebenfalls benutzt worden. Nun erweist es sich für das weitere Vorgehen als zweckmäßig, eine übersichtlichere Schreibweise einzuführen, mit der sich die formalen Ablei-

tungen sehr komprimiert formulieren lassen. Mit (± 1) als Abkürzung für $(\pm \underline{k}_1, \underline{l}_1, t_1)$ bzw. $(\pm \underline{q}_1, \lambda_1, t_1)$ definiert man folgende *Summations-Integrations-Konvention*: Für doppelt vorkommende Argumente ist (i) zu summieren über die Impulse $\underline{k}$ bzw. $\underline{q}$ in der 1. Brillouin-Zone, (ii) über die d-Band-Indizes $\underline{l}$ bzw. Phonon-Zweige λ zu summieren und (iii) für imaginäre Zeiten t über das Intervall $[0, -i\beta]$ zu integrieren.

Zweckmäßigerweise erweitert man nun auch die instantane Elektron-Phonon-Kopplung (3.25) zu

$$(3.35) \quad \gamma(12,3) \equiv g_{\underline{l}_1, \underline{l}_2, \lambda_3}(\underline{q}_3) \delta_{\underline{k}_1 - \underline{k}_2, \underline{q}_3} \delta(t_1 - t_2) \delta(t_1 - t_3),$$


ganz entsprechend das externe elektronische Potential U von (3.31)

$$(3.36) \quad U(1'1) \equiv U_{\underline{l}', \underline{l}_1}(\underline{k}' - \underline{k}_1, t_1) \delta(t'_1 - t_1),$$

und die elektronischen Dichtekomponenten (3.3)

$$(3.37) \quad \rho(1'1) \equiv a^\dagger(1') a(1) = \rho^\dagger(1'1) .$$

Die δ -Funktion wird ebenfalls verallgemeinert zu

$$(3.38) \quad \delta(1'1) \equiv \delta_{\underline{k}', \underline{k}_1} \delta_{\underline{l}', \underline{l}_1} \delta(t'_1 - t_1) .$$

Unter Benutzung der Summen-Konvention, zusammen mit den Definitionen (3.36) und (3.37), läßt sich dann beispielsweise die S-Matrix (3.32) auf die einfache Form bringen

$$(3.39) \quad S = T \exp(-i) \{ J(1) A^\dagger(1) + U(11') \rho^\dagger(1'1) \} ;$$

die Bewegungsgleichungen (3.26) und (3.30) nehmen die Gestalt an

$$(3.40) \quad (i \frac{\partial}{\partial t_{1'}} - \tilde{\epsilon}_{1'}) a(1') = \gamma(1'2,3) a(2) A(3)$$

$$(3.41) \quad -\frac{1}{2\Omega_3} \left(\frac{\partial^2}{\partial t_3^2} + \Omega_3^2 \right) A(3) = \gamma(12,-3) \rho(12) .$$

III.3 Funktionalableitung und Korrelationsfunktionen

Mit Hilfe der Funktionalableitung der S-Matrix (3.39) nach den Potentialen J und U

$$(3.42) \quad \frac{\delta S}{\delta J(1)} = (-i) A(1) S \quad \frac{\delta S}{\delta U(11')} = (-i) \rho(11') S$$

lassen sich aus dem erzeugenden Funktional $\ln \langle S \rangle$ alle interessierenden Korrelationsfunktionen ableiten. So erhält man in niedrigster Ordnung die Phononen-1-Punkt-Funktion als Nicht-Gleichgewichts-Erwartungswert der Phonon-Normalkoordinate $A(1)$

$$(3.43) \quad D(1) = i \frac{\partial \ln \langle S \rangle}{\partial J(-1)} = \langle A(1) \rangle \quad ;$$

ganz entsprechend führt die Funktionalableitung nach U auf eine elektronische 2-Punkt-Funktion als Nicht-Gleichgewichts-Erwartungswert der Dichte-Komponente $\rho(1'1)$

$$(3.44) \quad G(1'1) = - \frac{\partial \ln \langle S \rangle}{\partial U(11')} = i \langle T \rho(11') \rangle = (-i) \langle T a(1') a^\dagger(1) \rangle \quad ,$$

die für $U, J \rightarrow 0$ in den üblichen 1-Teilchen-Propagator übergeht.

Von den Kumulanten höherer Ordnung, die man durch sukzessive Anwendung der Funktionalableitung (3.42) erhält [Weh 66,67], werden nur diejenigen von 2. Ordnung betrachtet. Die phononische 2-Punkt-Funktion

$$(3.45) \quad D(1'1) = \frac{\delta D(1')}{\delta J(1)} = (-i) \{ \langle T A(1') A^\dagger(1) \rangle - \langle A(1') \rangle \langle A^\dagger(1) \rangle \} = \\ = (-i) \langle T \delta A(1') \delta A^\dagger(1) \rangle \quad ,$$

wobei $\delta A(1) \equiv A(1) - \langle A(1) \rangle$, geht für $U, J \rightarrow 0$ in den üblichen exakten Phonon-Propagator über. Die elektronische 4-Punkt-Funktion

$$(3.46) \quad K(1'1, 2'2) = \frac{\delta G(1'1)}{\delta U(2'2)} = \{ \langle T \rho(11') \rho^\dagger(22') \rangle - \langle T \rho(11') \rangle \langle T \rho^\dagger(22') \rangle \} = \\ = \langle T \delta \rho(11') \delta \rho(2'2) \rangle \quad .$$

mit $\delta \rho(11') \equiv \rho(11') - \langle T \rho(11') \rangle$ ist der exakte Teilchen-Loch-irreduzible Fluktuations-Propagator, dessen faktorisierende Teile sich gerade wegheben gegen das Produkt $\langle T \rho(11') \rangle \langle T \rho(2'2) \rangle$. Die Bewegungsgleichungen für $D(1'1)$, die Phonon-Dyson-Gleichung (3.81), sowie für $K(1'1, 2'2)$, die Bethe-Salpeter-Gleichung (3.76), ergeben sich zwanglos aus den entsprechenden

Bewegungsgleichungen für $D(1')$, Gl. (3.64), bzw. für $G(1'1)$, Gl. (3.52). Es ist zweckmäßig, bereits an dieser Stelle das Konzept der Vertex-Funktionen einzuführen, welche definiert sind als Funktionalableitungen nach $D(1)$ der zu (3.44) bzw. (3.45) inversen Propagatoren, die ihrerseits bestimmt sind durch

$$(3.47) \quad G^{-1}(1'2)G(21) = \delta(1'1) \quad D^{-1}(1'2)D(21) = \delta(1'1) \quad .$$

Der Elektron-Phonon-3-Vertex Γ_3 sowie der Phonon-Phonon-3-Vertex Λ_3 sind definiert als

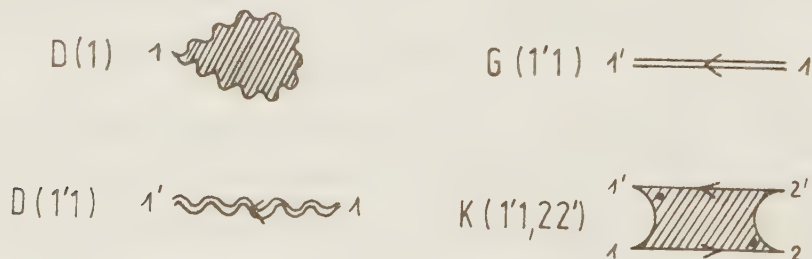
$$(3.48) \quad \Gamma_3(12,3) = - \frac{\delta G^{-1}(12)}{\delta D(3)} \quad \Lambda_3(12,3) = - \frac{\delta D^{-1}(12)}{\delta D(3)} \quad .$$

Die nächst höheren Vertizes ergeben sich aus (3.48) durch erneute Funktionalableitung nach $D(4)$, so daß z.B. die 4-Vertizes lauten

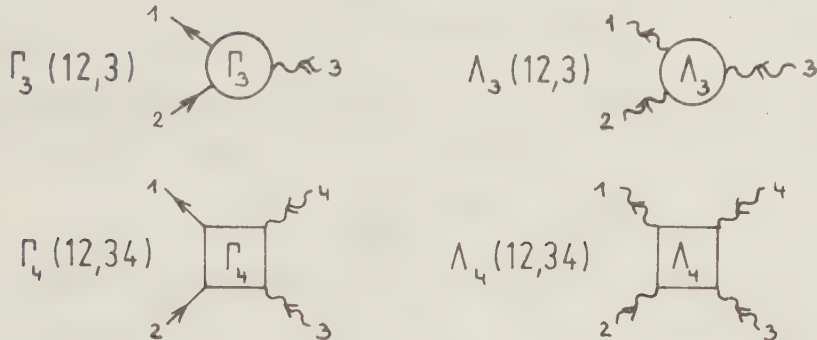
$$(3.49) \quad \Gamma_4(12,34) = \frac{\delta \Gamma_3(12,3)}{\delta D(4)} \quad \Lambda_4(12,34) = \frac{\delta \Lambda_3(12,3)}{\delta D(4)} \quad .$$

Die Integralgleichungen, wodurch die Vertizes (3.48) und (3.49) bestimmt sind, werden im Anhang D abgeleitet.

Es ist zweifellos von Vorteil und eignet sich für eine Verdeutlichung der mathematischen Struktur der im weiteren Verlauf auftretenden Integralgleichungen, wenn man sich die Korrelationsfunktionen graphisch veranschaulicht. Doppellinien bzw. schraffierte Symbole repräsentieren exakte Propagatoren; speziell für den Fluktuations-Propagator (3.46) sei, Mat-tuck [Mat 71] folgend, eine Darstellung in der Form eines "aufgespannten Fells" ("stretched skin"-representation) gewählt: Punkte markieren dabei diejenigen Stellen, wo Teilchen erscheinen, im Unterschied zu denjenigen, wo Teilchen verschwinden.



Die Vertizes werden durch die folgenden Symbole bezeichnet



Zunächst sollen anhand der Bewegungsgleichungen (3.40) bzw. (3.41) die Bewegungsgleichungen für $G(1'1)$ bzw. $D(1)$ abgeleitet werden [Eng 63]. Indem man (3.40) mit $(-i)\ll T \dots a^\dagger(1) \gg$ erweitert, gilt es zu beachten, daß über die S-Matrix (3.39) infolge der Zeitordnung eine zusätzliche Zeitabhängigkeit ins Spiel kommt. Diese muß berücksichtigt werden, wenn man die Differentiation aus dem Erwartungswert herauszieht.

$$(3.50) \quad i \frac{\partial}{\partial t_{1'}} (T S a(1') a^\dagger(1)) = T (S i \frac{\partial a(1')}{\partial t_{1'}} a^\dagger(1)) + i \delta(1'1) S + U(1'1'') T (S a(1'') a^\dagger(1)) .$$

Mit (3.42) läßt sich die auf der rechten Seite der Bewegungsgleichung vorkommende gemischte 3-Punkt-Funktion $\ll T a(2) a^\dagger(1) A(3) \gg$ in

$$(3.51) \quad \frac{\delta}{\delta J(3)} \ll T a(2) a^\dagger(1) \gg = (-i) \{ \ll T a(2) a^\dagger(1) A(3) \gg - \ll T a(2) a^\dagger(1) \gg \ll A(3) \gg \}$$

zerlegen, womit man dann auf die folgende Bewegungsgleichung für $G(1'1)$ geführt wird

$$(3.52) \quad \left[\left(i \frac{\partial}{\partial t_{1'}} - \tilde{\epsilon}_{1'} \right) \delta(1'1'') - (U(1'1'') + \gamma(1'1'',3) D(3)) \right] G(1'1) - i \gamma(1'2,3) \frac{\delta G(21)}{\delta J(3)} = \delta(1'1)$$

Es ist nun möglich, (3.52) auf die Form der bekannten Elektron-Dyson-Gleichung zu bringen, sofern man den Operator

$$(3.53) \quad G_0^{-1}(1'1'') \equiv \left[\left(i \frac{\partial}{\partial t_{1'}} - \tilde{\epsilon}_{1'} \right) \delta(1'1'') - \tilde{U}(1'1'') \right]$$

als inverse, freie Elektron-Greensfunktion definiert und mit $\tilde{U}$ das effektive elektronische Potential

$$(3.54) \quad \tilde{U}(1'1'') \equiv U(1'1'') + \gamma(1'1'',3) D(3)$$

bezeichnet, welches über die Elektron-Phonon-Kopplung (3.35) den Einfluß der Verzerrung $\langle A(3) \rangle$ auf das d-Band-System berücksichtigt.

Die in (3.52) auftretende Funktionalableitung nach J läßt sich mit der Kettenregel sowie (3.45) umschreiben in eine Funktionalableitung nach $D(3')$

$$(3.55) \quad \frac{\delta}{\delta J(3)} = D(3') \frac{\delta}{\delta D(3')} .$$

Zusammen mit (3.47) und (3.48) erhält man schließlich für (3.52)

$$(3.56) \quad G_0^{-1}(1'1) G(1'1) - i\chi(1'2, -3) G(2'2) D(3'3) \Gamma_3(2'1, 3') G(1'1) = \delta(1'1) .$$

Durch geeignete Erweiterung mit G^{-1} unter Ausnutzung der Relation (3.47) nimmt (3.56) die Form der elektronischen Dyson-Gleichung an

(3.57)

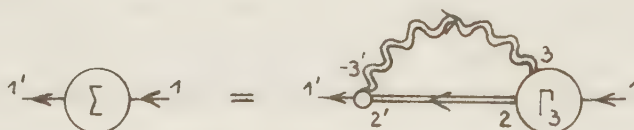
$$G^{-1}(1'1) = G_0^{-1}(1'1) - \Sigma(1'1)$$

Oblicherweise wird die Größe $\Sigma(1'1)$ als exakte Elektron-Selbstenergie bezeichnet

(3.58)

$$\Sigma(1'1) = i\chi(1'2', -3') G(2'2) D(3'3) \Gamma_3(2'1, 3) .$$

Die Selbstenergie Σ läßt sich veranschaulichen durch das Diagramm



Für die Selbstenergie, welche in (3.53) durch exakte Größen G, D und Γ_3 definiert ist, läßt sich als Alternative auch eine Integralgleichung angeben, sofern man für Γ_3 auf die Definition (3.48) zurückgeht und für G^{-1} die Dyson-Gleichung (3.57) einsetzt. Da die Funktionalableitung von G_0^{-1} wegen (3.53) gleich $-\chi(21, 3)$ ist, erhält man schließlich

$$(3.59) \quad \Sigma(1'1) = i\chi(1'2', -3) G(2'2) D(3'3) \left[\chi(2'1, 3) + \frac{\delta \Sigma(2'1)}{\delta D(3)} \right] .$$

Die Bewegungsgleichung für $D(1)$ folgt in ähnlicher Weise aus (3.41), indem man den zeitgeordneten Nicht-Gleichgewichts-Erwartungswert $\langle T... \rangle$ von der ganzen Gleichung bildet. Da aber $[A(3), A(3')]_- = 0$, erhält man

zunächst

$$(3.60) \quad i \frac{\partial}{\partial t_3} (T S A(3)) = T \left(S i \frac{\partial A(3)}{\partial t_3} \right) .$$

Nun ist jedoch $\frac{\partial}{\partial t_3} A(3)$ über die Heisenberg-Bewegungsgleichung (3.29) verknüpft mit dem zu A konjugierten Operator B

$$(3.61) \quad \frac{\partial}{\partial t_3} A(3) = i \Omega_3^0 B(-3) ,$$

weshalb in diesem Fall auf Grund von (3.12) der Kommutator nicht verschwindet

$$(3.62) \quad [A(-3'), \frac{\partial}{\partial t_3} A(3)]_- = 2i \Omega_3^0 \delta(3'3) .$$

Man erhält somit

$$(3.63) \quad -\frac{\partial^2}{\partial t_3^2} (T S A(3)) = -T \left(S \frac{\partial^2}{\partial t_3^2} A(3) \right) + 2 \Omega_3^0 J(3) .$$

Unter Berücksichtigung von (3.63) läßt sich die Bewegungsgleichung für D(1) in die Form

$$(3.64) \quad \boxed{-\frac{1}{2\Omega_3^0} \left(\frac{\partial^2}{\partial t_3^2} + \Omega_3^0{}^2 \right) D(3) = J(3) - i\chi(12,-3)G(21)}$$

bringen. Diese Gleichung ist das Gegenstück zu (3.52). Definiert man nämlich, in Analogie zu (3.53), den Operator

$$(3.65) \quad D_0^{-1}(33') = -\frac{1}{2\Omega_3^0} \left(\frac{\partial^2}{\partial t_3^2} + \Omega_3^0{}^2 \right) \delta(33')$$

als inverse, freie Phonon-Greensfunktion, und als effektives Phonon-Potential

$$(3.66) \quad \tilde{J}(3) = J(3) - i\chi(12,-3)G(21) ,$$

so läßt sich (3.64) vereinfachen zu der Gleichung

$$(3.67) \quad D_0^{-1}(33') D(3') = \tilde{J}(3) ,$$

anhand der auch die verzernte Tieftemperatur-Phase diskutiert werden kann. Diese ist dadurch charakterisiert, daß D(1) für $J \rightarrow 0$ nicht mehr verschwin-

det, d.h.

$$(3.68) \quad \lim_{T \rightarrow 0} \langle\langle A_\lambda(qt) \rangle\rangle = \langle A_\lambda(q) \rangle \quad .$$

Der thermische Gleichgewichts-Erwartungswert von A_λ ist zeitunabhängig. Über (3.15) ist die statische, uniforme Verzerrung $e_c = \langle e_{zz} \rangle$ mit dem mikroskopischen Ordnungsparameter des $[110]T_1A$ -Phononzweiges verknüpft. Damit nun $e_c \neq 0$ ist, muß im langwelligen Grenzfall (nicht zu nahe bei T_m) die Größe

$$(3.69) \quad \lim_{q \rightarrow 0} \sqrt{q} \langle A_{T_1}(q) \rangle = a(T)$$

endlich bleiben, wobei $a(T)$ nur noch eine Funktion der Temperatur T ist [Kwo 66,67]. Dies bedeutet insbesondere, daß (3.67) auf die folgende Gleichung hinausläuft

$$(3.70) \quad a(T) = 2i \lim_{q \rightarrow 0} \sum_{n, n'} \frac{\sqrt{q}}{\Omega_{T_1}^0(q)} g_{nn'}(-q) G_{nn'}(k+qt, kt_+) \quad .$$

Nun resultiert aus (3.52) auch für G im Limes verschwindender äußerer Felder eine entsprechende Gleichung, welche über das effektive Potential $\tilde{U}$ wieder $a(T)$ enthält. Damit läßt sich $a(T)$ *selbstkonsistent* bestimmen. Während für die Hochtemperatur-Phase die triviale Lösung $a(T) \equiv 0$ vorliegt, wird die Tieftemperatur-Phase durch die nicht-triviale Lösung $a(T) \neq 0$ beschrieben.

Mit diesen Bemerkungen sei die Behandlung der verzerrten Phase nur angedeutet; die folgenden Überlegungen beziehen sich ausschließlich auf die Hochtemperatur-Phase, wo (3.69) identisch verschwindet.

III.4 Phonon-Dyson-Gleichung und Bethe-Salpeter-Gleichung

Die Bewegungsgleichungen für die exakten Propagatoren $D(33')$ und $K(1'1, 22')$ werden dadurch erhalten, daß man die Bewegungsgleichungen (3.64) bzw. (3.52) nach dem jeweiligen externen Potential $J(3')$ bzw. $U(2'2)$ ableitet. Es ist jedoch für die weitere Rechnung günstiger, mit Hilfe des Konzepts der effektiven Potential $\tilde{J}$, (3.66), bzw. $\tilde{U}$, (3.54), zunächst einfachere Bewegungsgleichungen für die "freien" Propagatoren

$$(3.71) \quad D_0(33') = \frac{\delta D(3)}{\delta \tilde{J}(3')} \quad K_0(1'1, 22') = \frac{\delta G(1'1)}{\delta \tilde{U}(2'2)}$$

aufstellen und mit diesen durch die Dyson-Gleichungen (3.81) bzw. (3.85) zu den exakten Größen überzugehen.

Für den "freien" Phonon-Propagator folgt in diesem Fall unmittelbar aus (3.67) die Identität

$$(3.72) \quad \boxed{D_0^{-1}(33') D_0(3'3'') = \delta(33'')} ,$$

wobei der Operator $D_0^{-1}(33')$ durch (3.65) definiert ist.

Die entsprechende Bewegungsgleichung für den "freien" Fluktuations-Propagator K_0 wird aus (3.52) erhalten [Bon 62].

Funktionalableitung nach $\tilde{U}(2'2)$ liefert zunächst einmal

$$(3.73) \quad \left[G_0^{-1}(1'3') - i\chi(1'3', -4) \frac{\delta}{\delta J(4)} \right] K_0(3'3, 22') = \delta(1'2') G(23) .$$

G_0^{-1} läßt sich über die Dyson-Gleichung (3.57) eliminieren. Erweitert man (3.73) geeignet mit $G^{-1}(31)$, so erhält man

$$(3.74) \quad \left[G^{-1}(1'3') G^{-1}(31) - I_0(1'1, 33') \right] K_0(3'3, 22') = \delta(1'2') \delta(12) .$$

Dabei steht I_0 für den Teilchen-Loch-irreduziblen Streuvertex

$$(3.75) \quad I_0(1'1, 33') = - G^{-1}(31) \Sigma(1'3') + G^{-1}(31) i\chi(1'3', -4) \frac{\delta}{\delta J(4)} \equiv \frac{\delta \Sigma(1'1)}{\delta G(3'3)} .$$

(Letztere Identität folgt bei der Ableitung von K_0 nach der Kettenregel unter Benutzung der Dyson-Gleichung (3.57).) Schließlich ergibt sich durch geeignete Multiplikation mit GG die bekannte Bethe-Salpeter-Gleichung für die Ausbreitung eines Teilchen-Loch-Paares [Bay 61c]

$$(3.76) \quad \boxed{K_0(1'1, 22') = G(1'2') G(21) + G(1'3') G(31) I_0(3'3, 44') K_0(4'4, 22')}$$

Die Bethe-Salpeter-Gleichung für den exakten Propagator (3.46) hat dieselbe Form wie (3.76) mit dem einzigen Unterschied, daß der Streuvertex I_0 durch einen weiteren Term ergänzt wird, nämlich

$$(3.77) \quad I(1'1, 33') = I_0(1'1, 33') - i\chi(1'1, 4) D_0(44') \chi(33', -4') .$$

(3.76) läßt sich nun wieder als Diagramm-Gleichung veranschaulichen, wenn man für die "freien" Propagatoren (3.71) sowie für den irreduziblen Streu-

vertex (3.75) geeignete graphische Symbole wählt:

$$D_0(1'1) \quad 1' \sim 1 \quad K_0(1'1,22') \quad \begin{array}{c} 1' \quad 2' \\ \leftarrow \quad \rightarrow \\ 1 \quad 2 \end{array} \quad I_0(1'1,22') \quad \begin{array}{c} 1' \quad 2' \\ \leftarrow \quad \rightarrow \\ 1 \quad 2 \end{array} \quad I_0$$

mit denen (3.76) folgende Diagramm-Struktur annimmt:

$$\begin{array}{c} 1' \quad 2' \\ \leftarrow \quad \rightarrow \\ 1 \quad 2 \end{array} = \begin{array}{c} 1' \quad 2' \\ \leftarrow \quad \rightarrow \\ 1 \quad 2 \end{array} + \begin{array}{c} 1' \quad 3' \quad 4' \quad 2' \\ \leftarrow \quad \rightarrow \quad \leftarrow \quad \rightarrow \\ 1 \quad 3 \quad 4 \quad 2 \end{array} \quad I_0$$

Für die in (3.76) vorkommende Größe $I_0 K_0$ existiert ebenfalls eine exakte Integralgleichung (Anhang E), welche iterativ gelöst werden kann. In niedrigster Näherung erhält man aus (E.4) für I_0

$$(3.78) \quad I_L(3'3,44') \equiv i\gamma(3'4',-5')D(55')\gamma(43,5) ,$$

was, setzt man (3.78) in (3.76) ein, auf eine Leiter-Approximation von K_0 hinausläuft.

Der noch ausstehende Zusammenhang zwischen den exakten Propagatoren D bzw. K und den "freien" Propagatoren D_0 bzw. K_0 wird durch Dyson-Gleichungen hergestellt, welche am einfachsten dadurch erhalten werden, daß man mittels der Kettenregel zunächst nach den effektiven Potentialen und dann diese ihrerseits nach den äußeren Potentialen ableitet.

So erhält man für den Phonon-Propagator nach (3.45) und (3.66) die Gleichung

$$(3.79) \quad D(33') = D_0(34) \left[\delta(43') - i\gamma(11',-4) \frac{\delta G(1'1)}{\delta J(3')} \right] .$$

Nun ist wegen (3.54) und (3.71)

$$(3.80) \quad \bar{X}(11',3') \equiv (-i) \frac{\delta G(1'1)}{\delta J(3')} = (-i) \frac{\delta G(1'1)}{\delta \tilde{U}(2'2)} \cdot \frac{\delta \tilde{U}(2'2)}{\delta J(3')} = (-i) K_0(1'1,22') \gamma(2'2,4') D(4'3') .$$

Dann lautet die aus (3.79) mit (3.80) resultierende Phonon-Dyson-Gleichung

$$(3.81) \quad \boxed{D(33') = D_0(33') + D_0(34) \Pi(44') D(4'3')} .$$

Ihre Struktur läßt sich graphisch veranschaulichen durch

$$3 \sim 3' = 3 \sim 3' + 3 \sim 4 \quad \Pi \quad 4' \sim 3' .$$

Der irreduzible Polarisationsanteil Π ist wie folgt definiert

$$(3.82) \quad \begin{aligned} \Pi(44') &= -i\gamma(11', -4) K_0(1'1, 22') \gamma(2'2, 4') = \\ &= -i\gamma(11', -4) G(1'2') G(21) \Gamma_3(2'2, 4') \end{aligned}$$

Die zweite Beziehung wird dadurch erhalten, daß man, statt nach $\tilde{U}$ abzuleiten, wie für (3.52), die Relationen (3.47), (3.48) und (3.55) benutzt. Der Polarisationsanteil hat als Diagramm die Form



Offensichtlich ist über den Polarisationsanteil die Phonon-Dyson-Gleichung (3.81) mit der Bethe-Salpeter-Gleichung (3.76) verknüpft, indem (3.82) auf elektronische Dichte-Fluktuationen zurückgeführt wird.

In Analogie zu (3.79) erhält man für den Fluktuations-Propagator nach (3.46) und (3.54)

$$(3.83) \quad K(1'1, 22') = K_0(1'1, 44') \left[S(24) S(2'4') + \gamma(4'4, 3) \frac{\delta D(3)}{\delta U(2'2)} \right]$$

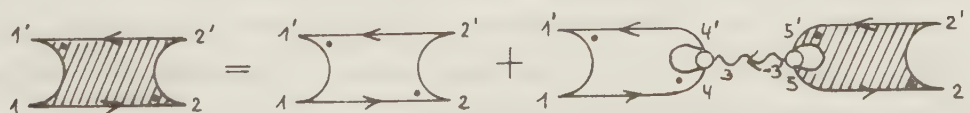
Auf Grund von (3.66) und (3.71) ist

$$(3.84) \quad X(3, 22') \equiv \frac{\delta D(3)}{\delta U(2'2)} = \frac{\delta D(3)}{\delta J(3')} \cdot \frac{\delta J(3')}{\delta U(2'2)} = (-i) D_0(33') \gamma(55', -3') K(5'5, 22') ,$$

was, eingesetzt in (3.83), auf die folgende Dyson-Gleichung führt

$$(3.85) \quad K(1'1, 22') = K_0(1'1, 22') + K_0(1'1, 44') (-i) \gamma(4'4, 3) D_0(33') \gamma(55', -3') K(5'5, 22') .$$

Diese Integralgleichung läßt sich wieder veranschaulichen durch



Es sei ferner die Identität von (3.80) und (3.84) angemerkt

$$(3.86) \quad X(1, 22') \equiv \frac{\delta D(1)}{\delta U(2'2)} = \frac{(-i) \delta G(22')}{\delta J(-1)} \equiv \bar{X}(2'2, -1) ,$$

welche eine direkte Folge der Struktur der S-Matrix (3.39) ist.

III.5 Lineare Antwort und Transporttheorie

Das erklärte Ziel von Kapitel III ist die Formulierung einer Transporttheorie für das gekoppelte Elektron-Phonon-System mit dem Hamiltonian (3.1), (3.17), (3.23) und (3.24) als Ausgangspunkt. Nicht-Gleichgewichtszustände, und um solche handelt es sich in diesem Zusammenhang, lassen sich behandeln mit dem in den beiden vorausgegangenen Abschnitten zur Verfügung gestellten mathematischen Apparat. Gesucht ist die Antwort des elektronischen Systems, wenn dieses durch eine äußere Störung aus dem Gleichgewicht gebracht wird. Es ist physikalisch klar, daß die Relaxation des Elektronen-Systems in eine Gleichgewichts-Konfiguration erfolgt, welche von der *momentanen* Verzerrung des Gitters abhängt. Deshalb wird der "Response" bezüglich des effektiven elektronischen Potentials $\tilde{U}$ (3.54), welches explizit die Verzerrung berücksichtigt, gesucht, d.h. man benutzt als Störung

$$(3.87) \quad H_{\tilde{U}} = \sum_{\underline{q}\ell} \tilde{U}_{\ell}(\underline{q}, t) \varrho_{\ell}(-\underline{q})$$

$\varrho_1(\underline{q})$ ist der in den Bandindizes diagonale Dichte-Operator

$$(3.88) \quad \varrho_{\ell}(\underline{q}) = \sum_{\underline{k}} \varrho_{\ell\ell}(\underline{k}, \underline{q}) \quad ,$$

der aus (3.3) für $l=l'$ hervorgeht und in den Wigner-Operator $a_{\ell}^{\dagger}(\underline{k}-\underline{q}/2)a_{\ell}(\underline{k}+\underline{q}/2)$ übergeht, sofern man $\underline{k}$ durch $\underline{k}-\underline{q}/2$ substituiert.

Für (3.87) wird die übliche Annahme gemacht, daß die Störung hinreichend "schwach" ist und "langsam" variiere. Dies bedeutet, daß die d-Elektronen während einer Fluktuationsperiode ω^{-1} genügend oft mit den Phononen des Gitters zusammenstoßen ($\omega\tau \ll 1$), wobei τ eine für das System charakteristische Relaxationszeit ist, und daß die Wellenlänge q der Fluktuation groß ist im Vergleich zur freien Weglänge l ($ql \ll 1$) der Elektronen. Durch diese beiden Bedingungen ist gerade das sogenannte hydrodynamische Regime definiert. "Schwache" Störung meint ferner, daß es genügt, allein den linearen Response des Systems zu untersuchen und Terme, welche von höherer Ordnung in der Störung sind, zu vernachlässigen [Lut 69].

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß als einzige Wechselwirkung explizit nur die Elektron-Phonon-Kopplung (3.24) vorkommt. Daß die d-Bänder untereinander im Gleichgewicht sind, wird implizit durch die Coulomb-Wech-

selwirkung bewirkt. Insofern handelt es sich in (3.1) bereits um renormierte d-Elektronen. Eine entsprechende Philosophie gilt natürlich auch für die Phononen. Sie sind in der quasi-harmonischen Näherung definiert; die nicht explizit berücksichtigten Anharmonizitäten gewährleisten das thermische Gleichgewicht des Phonon-Systems. Da im folgenden eine Transporttheorie nur für die Elektronen anhand der Bethe-Salpeter-Gleichung (3.76) formuliert wird [Enz 68], d.h. "Phonon-Drag"-Effekte [Hol 64] unberücksichtigt bleiben, bedeutet dies, daß die Phononen als im Gleichgewicht befindlich betrachtet werden können.

Für die Abweichungen von der elektronischen Gleichgewichts-Verteilung $f_{\underline{k}l} = \langle \rho_{ll}(\underline{k}, 0) \rangle$ auf Grund der Störung (3.87) liefert die Theorie der linearen Antwort [Clo 68, Fet 71]

$$(3.88) \quad \delta f_{\underline{k}l}(q\omega) = - \sum_{\underline{k}'l'} K^R(\underline{k}l, \underline{k}'l' | q\omega) \tilde{U}_{l'}(q\omega) \quad ,$$

wobei die retardierte Dichte-Response-Funktion K^R definiert ist durch

$$(3.89) \quad K^R(\underline{k}l, \underline{k}'l' | q\omega) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} i\Theta(t) \ll [\delta \rho_{ll}(\underline{k}, q, t), \delta \rho_{l'l'}(\underline{k}', -q, 0)] \gg$$

mit $\delta \rho_{ll} = \rho_{ll} - \langle \rho_{ll} \rangle$ und $\omega_{\pm} = \omega \pm i\delta$. Da es unzweckmäßig ist, die retardierte Response-Funktion K^R direkt zu berechnen, führt man statt dessen die kausale Dichte-Korrelations-Funktion K^C ein

$$(3.90) \quad K^C(\underline{k}l, \underline{k}'l' | q\omega_m) \equiv \int_0^{-i\beta} dt e^{i\omega_m t} \ll T \delta \rho_{ll}(\underline{k}, q, t) \delta \rho_{l'l'}(\underline{k}', -q, 0) \gg \quad ,$$

mit der Matsubara-Frequenz $\omega_m = 2m\pi/(-i\beta)$. K^C ist mit K^R verknüpft über die gemeinsame Lehmannsche Spektraldarstellung, nämlich

$$(3.91) \quad K^R(\underline{k}l, \underline{k}'l' | q\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{P(\underline{k}l, \underline{k}'l' | q\omega')}{(\omega + i\delta) - \omega'}$$

und

$$(3.92) \quad i K^C(\underline{k}l, \underline{k}'l' | q\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{P(\underline{k}l, \underline{k}'l' | q\omega')}{\omega_m - \omega'}$$

Die Spektralfunktion $P(\underline{k}l, \underline{k}'l' | q\omega)$ ergibt sich geradewegs zu

$$(3.93) \quad P(\underline{k}l, \underline{k}'l' | q\omega') = -e^{\beta E_{\Omega}} \sum_{n, n'} e^{-\beta E_n} 2\pi \delta(\omega' - \omega_{nn'}) \langle n | \delta \rho_{ll}(\underline{k}, q) | n \rangle \langle n | \delta \rho_{l'l'}(\underline{k}', -q) | n' \rangle$$

mit $H|n\rangle = E_n|n\rangle$ und der großkanonischen Zustandssumme $e^{-\beta\Omega} = \text{Tr} e^{-\beta H}$ sowie $\omega_{nn'} = E_n - E_{n'}$. Offensichtlich erhält man durch analytische Fortsetzung $\omega_m \rightarrow \omega_+$ die Funktion (3.91) aus (3.92)

$$(3.94) \quad K^R(k\ell, k'\ell' | q\omega) = iK^C(k\ell, k'\ell' | q\omega_m \rightarrow \omega_+) \quad .$$

Da nun $\delta\varphi_{\ell\ell'}(k, q, t)$ ein 2-Teilchen-Operator ist, hängt K^C mit der 4-Punkt-Greensfunktion K_0 (3.71) zusammen über (3.97). K_0 beschreibt die Ausbreitung eines Teilchen-Loch-Paares und ist über die Bethe-Salpeter-Gleichung (3.76) definiert, die wiederum nur für bestimmte Näherungen des irreduziblen Streuvertex (3.75) lösbar ist. Es soll nun eine Transportgleichung für die Größe (3.98) aufgestellt werden, welche mit $\delta f_{k\ell}(q\omega)$, (3.88), direkt zusammenhängt. Es ist bekannt, daß im sogenannten hydrodynamischen Limes ($|q, v_k|, |\omega| \simeq \Gamma_\ell(k)$), worauf der Gültigkeitsbereich einer Transportgleichung üblicherweise eingeschränkt ist, die Leiter-Diagramme dominieren. Diese Diagramm-Klasse beschreibt hier die Ausbreitung eines Teilchen-Loch-Paares unter gegenseitigem Phonon-Austausch. In jeder Ordnung kommt ein Faktor $GG|g|^2D$ hinzu, der im besagten hydrodynamischen Limes proportional $|g|^2/\Gamma_\ell(k)$ ist. Gemäß (F.18) ist in niedrigster Ordnung die Breite $\Gamma_\ell(k) \sim \text{Im} \Sigma_\ell$ selbst wieder proportional $|g|^2$, sodaß jede "Leiter-Sprosse" von der Ordnung $O(g^0)$ ist. Deshalb muß man die Leitern bis zu beliebiger Ordnung aufsummieren, um eine gute Näherung zu erhalten. Es ist offensichtlich, daß im Fall der Transporttheorie die Migdal-Approximation [Mig 58] versagt.

Die erwähnte Leiter-Approximation überträgt sich auf die Bethe-Salpeter-Gleichung (3.76), wenn man den irreduziblen Streuvertex I_0 durch (3.78) nähert. Zusammen mit (F.1), (F.2) und (F.4) liefert die Fourier-Transformation zunächst

$$(3.95) \quad K_{\ell\ell'}^0(k_1\epsilon_1, k_2\epsilon_2; k'_1\epsilon'_1, k'_2\epsilon'_2) = G_{\ell_1}(k'_1\epsilon'_1) G_{\ell_1}(k_1\epsilon_1) \delta_{\ell_1\ell_2} \delta_{k_1k_2} \left(\frac{\beta}{i}\right) \delta_{\epsilon_1\epsilon_2} + \\ + G_{\ell_1}(k'_1\epsilon'_1) G_{\ell_1}(k_1\epsilon_1) \left(\frac{i}{\beta}\right) \sum_{k_4\epsilon_4\ell''} I_{\ell\ell''}^0(k_1\epsilon_1, k_4\epsilon_4; k'_1\epsilon'_1, k'_2\epsilon'_2) K_{\ell''\ell_2}^0(k_4\epsilon_4, k_2\epsilon_2; k'_1\epsilon'_1, k'_2\epsilon'_2) \quad .$$

Mit der speziellen Wahl der Argumente $(k_1\epsilon_1) = (k\epsilon_n)$, $(k'_1\epsilon'_1) = (k+q, \epsilon_n+\omega_m)$, $(k_2\epsilon_2) = (k'-q, \epsilon'_n)$ und $(k_4\epsilon_4) = (k''\epsilon''_n)$ sowie $\ell_1=1$, $\ell_2=1'$ wird (3.95) dann gleich

$$(3.96) \quad K_{\ell\ell'}^0(k\epsilon_n, k'-q\epsilon'_n; q\omega_m) = \\ = G_\ell(k\epsilon_n) G_{\ell'}(k+q\epsilon_n+\omega_m) \left\{ \delta_{\ell\ell'} \delta_{k, k'-q} \left(\frac{\beta}{i}\right) \delta_{\epsilon_n\epsilon'_n} + \left(\frac{i}{\beta}\right) \sum_{k''\epsilon''_n\ell''} I_{\ell\ell''}^0(k\epsilon_n, k''\epsilon''_n; q\omega_m) K_{\ell''\ell'}^0(k''\epsilon''_n, k'-q\epsilon'_n; q\omega_m) \right\} \quad .$$

Die kausale Dichte-Korrelations-Funktion (3.90) lässt sich nun zurückführen auf den Fluktuations-Propagator K_0 , der sich als Lösung von (3.96) ergibt. Man geht zunächst von der allgemeineren, von drei Zeitargumenten abhängigen Korrelations-Funktion aus, die man über ϵ_n und ϵ'_n summiert, und erhält damit

$$(3.97) \quad \left(\frac{i}{\beta}\right)^2 \sum_{\epsilon_n, \epsilon'_n} K_{\ell\ell'}^0(\underline{k}\epsilon_n, \underline{k}'\epsilon'_n; q\omega_m) = K^C(\underline{k}\ell, \underline{k}'\ell'; q\omega_m) \quad .$$

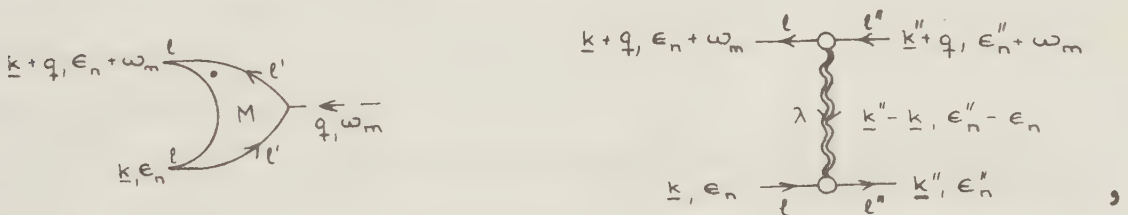
Da nur K^C und nicht der volle Fluktuations-Propagator K_0 gesucht ist, genügt es, eine integrierte Form der Bethe-Salpeter-Gleichung zu lösen, welche aus (3.96) unmittelbar durch Summation über $\underline{k}'$ und ϵ'_n hervorgeht. Für die Größe

$$(3.98) \quad M_{\ell\ell'}(\underline{k}\epsilon_n, \underline{k}+q\epsilon_n+\omega_m) \equiv \left(\frac{i}{\beta}\right) \sum_{\epsilon'_n} K_{\ell\ell'}^0(\underline{k}\epsilon_n, \underline{k}'+q\epsilon'_n; q\omega_m)$$

und mit der Leiter-Näherung (3.78) für den irreduziblen Streuververtex I_0 (3.75)

$$(3.99) \quad I_{\ell\ell''}^L(\underline{k}\epsilon_n, \underline{k}''\epsilon''_n; q\omega_m) = i \sum_{\lambda} |g_{\lambda\ell\ell''}(\underline{k}''-\underline{k})|^2 D_{\lambda}(\underline{k}''-\underline{k}, \epsilon''_n-\epsilon_n) \quad ,$$

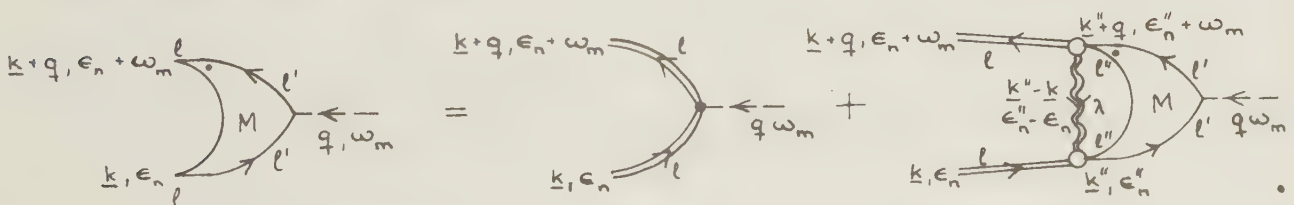
wobei (3.98) und (3.99) sich veranschaulichen lassen durch



resultiert die zentrale Transportgleichung

$$(3.100) \quad \begin{aligned} M_{\ell\ell'}(\underline{k}\epsilon_n, \underline{k}+q\epsilon_n+\omega_m) = \\ = G_{\lambda}(\underline{k}\epsilon_n) G_{\ell}(\underline{k}+q\epsilon_n+\omega_m) \left\{ \delta_{\ell\ell'} + i \sum_{\substack{\underline{k}''\epsilon''_n \\ \lambda}} |g_{\lambda\ell\ell''}(\underline{k}''-\underline{k})|^2 \left(\frac{i}{\beta}\right) \sum_{\epsilon''_n} D_{\lambda}(\underline{k}''-\underline{k}, \epsilon''_n-\epsilon_n) M_{\ell\ell''}(\underline{k}''\epsilon''_n, \underline{k}''+q\epsilon''_n+\omega_m) \right\} \end{aligned}$$

Als Diagramm-Gleichung hat (3.100) die Gestalt



Um die Matsubara-Summe über die Fermi-Frequenz ϵ_n'' in ein Kontur-Integral entlang den Verzweigungsschnitten überzuführen, benutzt man die Poisson'sche Summenformel in der Form (F.21). Entscheidend ist dabei die analytische Struktur des Integranden. Während der renormierte Phonon-Propagator D_λ nach (F.8) in der komplexen ϵ'' -Ebene zwei Pole besitzt für $\epsilon'' = \epsilon_n \pm \Omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}', \lambda}$, hat die Funktion $M_{\ell''\ell}$ nur die beiden Verzweigungsschnitt $\text{Im}\epsilon''=0$ und $\text{Im}(\epsilon''+\omega_m)=0$ und keine weiteren Pole. Eine Begründung dafür ergibt sich aus der iterativen Struktur der Integralgleichung (3.100). Selbstkonsistenz liegt genau dann vor, wenn das Integral über ϵ'' als Funktion der Variablen Diskontinuitäten auf den Verzweigungsschnitten $\text{Im}\epsilon''=0$ und $\text{Im}(\epsilon''+\omega_m)=0$ aufweist.

Anstatt nun die Phonon-Pole bei der Deformation der Kontur C_0 explizit auszusparen, wie dies z.B. bei der Berechnung der Selbstenergie (F.17) der Fall ist, kann man diese auch dadurch berücksichtigen, daß man die Fermi-Funktion $f(\epsilon'')$, welche die Matsubara-Summe reproduziert, ersetzt durch den Faktor $[f(\epsilon'') - f(\epsilon_n \pm \Omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}', \lambda})]$. Damit reduziert sich das Problem auf die Berechnung von Linien-Integralen entlang den beiden Verzweigungsschnitten (Fig. 18)

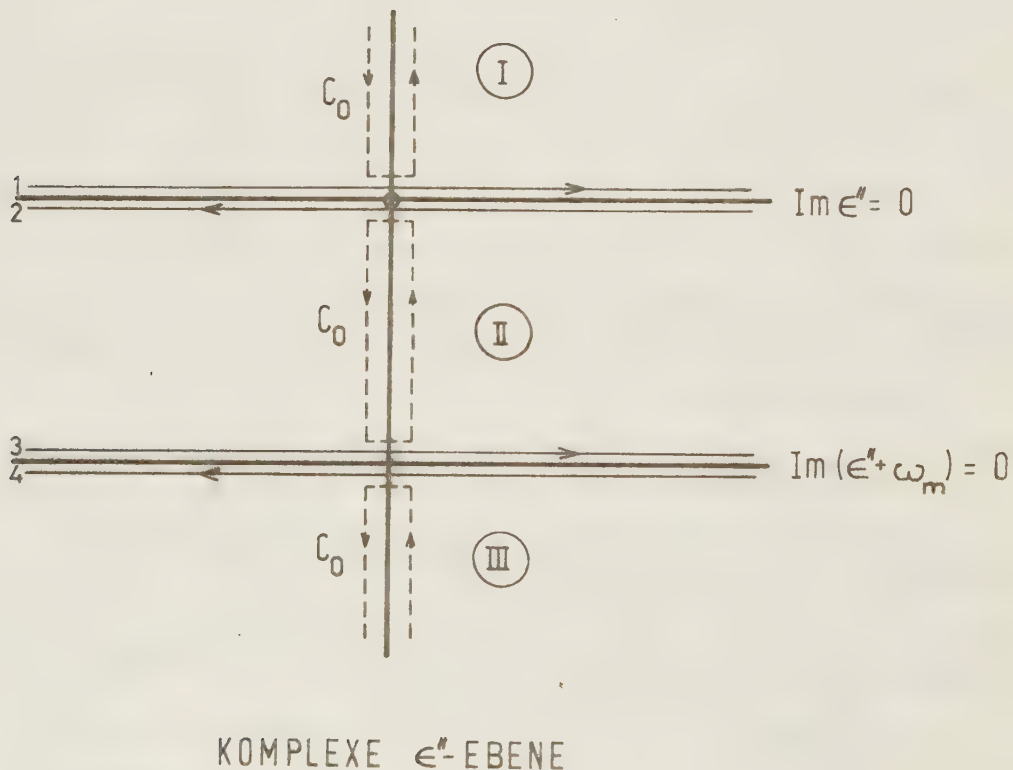


Fig. 18 : Lage der Verzweigungsschnitt und der Integrationskontur C_0 in der komplexen ϵ'' -Ebene.

Für die in (3.100) vorkommende Matsubara-Summe ergibt sich demzufolge

$$\begin{aligned}
 (3.101) \quad & \left(\frac{i}{\beta}\right) \sum_{\eta=\pm} \frac{\eta}{\epsilon_n'' - \epsilon_n - \eta \Omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}', \lambda}} M_{\ell'\ell''}(\mathbf{k}''\epsilon_n'', \mathbf{k}'+\mathbf{q}\epsilon_n''+\omega_m) = \\
 & = - \sum_{\eta=\pm} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\epsilon''}{2\pi} \frac{f(\eta\epsilon'') + N(\Omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}', \lambda})}{\epsilon'' - \epsilon_n - \eta \Omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}', \lambda}} \left\{ M_{\ell'\ell''}(\mathbf{k}''\epsilon'', \mathbf{k}'+\mathbf{q}\epsilon''+\omega_m) - M_{\ell'\ell''}(\mathbf{k}''\epsilon'', \mathbf{k}'+\mathbf{q}\epsilon''+\omega_m) \right\} + \\
 & - \sum_{\eta=\pm} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\epsilon''}{2\pi} \frac{f(\eta\epsilon'') + N(\Omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}', \lambda})}{\epsilon'' - \epsilon_n - \omega_m - \eta \Omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}', \lambda}} \left\{ M_{\ell'\ell''}(\mathbf{k}''\epsilon''-\omega_m, \mathbf{k}'+\mathbf{q}\epsilon'') - M_{\ell'\ell''}(\mathbf{k}''\epsilon''-\omega_m, \mathbf{k}'+\mathbf{q}\epsilon'') \right\}.
 \end{aligned}$$

Anhand von (3.101) wird deutlich, daß die Abhängigkeit des Integranden von ϵ_n in den Phonon-Propagator übergegangen ist. Nach Ausführung der Integration über ϵ'' reproduzieren sich dadurch die Verzweigungsschnitte $\text{Im}\epsilon=0$ und $\text{Im}(\epsilon+\omega_m)=0$, wodurch das obige Selbstkonsistenz-Argument gerechtfertigt ist.

Nun zerfällt bei der analytischen Fortsetzung für $\omega_m \rightarrow \omega_+$ die komplexe ϵ -Ebene wegen der beiden Verzweigungsschnitte in drei Analytizitätsbereiche, in denen $M_{\ell'\ell''}(\mathbf{k}\epsilon, \mathbf{k}+\mathbf{q}\epsilon+\omega)$ verschiedene analytische Fortsetzungen hat. Während in den Gebieten I und III die analytische Fortsetzung eindeutig ist, da jeweils einer der beiden Häufungspunkte $\epsilon_n \rightarrow \pm i\infty$ am Rande des betreffenden Gebiets liegt [Abr 63], ist dies für das Gebiet II nicht der Fall. In II ist $M_{\ell'\ell''}$ nur bis auf eine beliebige analytische Funktion $\tilde{M}(\epsilon)$ festgelegt, von der lediglich gefordert wird, daß sie an den Stützstellen $\epsilon=\epsilon_n$ verschwindet [Bay 61b]. Da jedoch $M_{\ell'\ell''}$ selbst wieder nur in Integralen verwendet wird, ist die Nicht-Eindeutigkeit der analytischen Fortsetzung im Gebiet II belanglos.

Entsprechend den drei Gebieten würde man im Limes reeler Variablen $\epsilon_n \rightarrow \epsilon_{\pm}$ und $\omega_m \rightarrow \omega_+$ für (3.100) und (3.101) drei gekoppelte Integralgleichungen für $M_{\ell'\ell''}(\mathbf{k}\epsilon+i\eta_1\delta, \mathbf{k}+\mathbf{q}\epsilon+\omega+i\eta_2\delta)$ mit $(\eta_1, \eta_2)=(+,+)$, $(-,+)$ und $(-,-)$ bekommen. Nun wird jedoch das Verhalten von $M_{\ell'\ell''}$ ganz wesentlich bestimmt durch die Eigenschaften des Propagator-Paares $G_{\ell}(\mathbf{k}, \epsilon+i\eta_1\delta)G_{\ell}(\mathbf{k}+\mathbf{q}, \epsilon+\omega+i\eta_2\delta)$, für das sich im hydrodynamischen Limes

$$(3.102) \quad G_{\ell}(\mathbf{k}, \epsilon+i\eta_1\delta)G_{\ell}(\mathbf{k}+\mathbf{q}, \epsilon+\omega+i\eta_2\delta) \propto \frac{-i\pi Z_{\mathbf{k}\ell}^2 \delta(\epsilon - E_{\mathbf{k}\ell})(\text{sgn}\eta_1 - \text{sgn}\eta_2)}{\omega - \mathbf{q} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}} - \frac{1}{2} \Gamma_{\ell}(\mathbf{k})(\text{sgn}\eta_1 - \text{sgn}\eta_2)}$$

ergibt. Wegen der langsamen Änderung von (F.12) bezüglich $\mathbf{k} \approx \mathbf{k}_F$ darf die $\mathbf{q}$ -Abhängigkeit in (3.102) vernachlässigt werden bis auf $E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\ell} - E_{\mathbf{k}\ell} \approx \mathbf{q} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}}$. In dieser Näherung verschwindet (3.102) außer für $\eta_1 = -\eta_2 = -1$. Indem man aller regulären Korrekturen ($\eta_1 = \eta_2 = \pm 1$) gegenüber dem singulären Beitrag

des Gebietes II

$$(3.103) \quad M_{\ell\ell'}(\underline{k}\epsilon|q\omega) \equiv M_{\ell\ell'}(\underline{k}\epsilon - i\delta, \underline{k} + q, \epsilon + \omega + i\delta)$$

vernachlässigt, reduziert sich die Transportgleichung (3.100) auf

$$(3.104) \quad M_{\ell\ell'}(\underline{k}\epsilon|q\omega) = \frac{2\pi i z_{\underline{k}\ell}^2 \delta(\epsilon - E_{\underline{k}\ell})}{\omega - q \cdot \underline{v}_{\underline{k}} + i\Gamma_{\ell}(\underline{k})} \cdot \left\{ \delta_{\ell\ell'} + \sum_{\substack{\underline{k}', \ell'', \lambda \\ \eta = \pm}} |g_{\ell'\ell\lambda}(\underline{k}'' - \underline{k})|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon'' [\mathcal{f}(\eta\epsilon'') + N(\Omega_{\underline{k}'' - \underline{k}, \lambda})] \delta(\epsilon - \epsilon'' + \eta\Omega_{\underline{k}'' - \underline{k}, \lambda}) M_{\ell''\ell'}(\underline{k}''\epsilon''|q\omega) \right\}.$$

Da offensichtlich $M_{\ell\ell'}(\underline{k}\epsilon|q\omega)$ proportional einer δ -Funktion ist, definiert man eine neue Größe $\phi_{\ell\ell'}^{\circ}(\underline{k}|q\omega)$ durch

$$(3.105) \quad M_{\ell\ell'}(\underline{k}\epsilon|q\omega) = 2\pi i z_{\underline{k}\ell}^2 \delta(\epsilon - E_{\underline{k}\ell}) \phi_{\ell\ell'}^{\circ}(\underline{k}|q\omega),$$

und erhält schließlich, nach Umordnen der einzelnen Terme, an Stelle von (3.104) die Gleichung

$$(3.106) \quad [\omega - q \cdot \underline{v}_{\underline{k}}] \phi_{\ell\ell'}^{\circ}(\underline{k}|q\omega) = \delta_{\ell\ell'} - i\Gamma_{\ell}(\underline{k}) \phi_{\ell\ell'}^{\circ}(\underline{k}|q\omega) + 2\pi i \sum_{\substack{\underline{k}', \ell'', \lambda \\ \eta = \pm}} z_{\underline{k}'\ell''}^2 |g_{\ell'\ell\lambda}(\underline{k}'' - \underline{k})|^2 \cdot [\mathcal{f}(\eta E_{\underline{k}''\ell''}) + N(\Omega_{\underline{k}'' - \underline{k}, \lambda})] \delta(E_{\underline{k}''\ell''} - E_{\underline{k}\ell} - \eta\Omega_{\underline{k}'' - \underline{k}, \lambda}) \phi_{\ell''\ell'}^{\circ}(\underline{k}''|q\omega).$$

Um (3.106) auf die Form einer Peierls-Boltzmann-Gleichung [Pei 64, Bra 72] zu bringen, muß der zur Dämpfung $\Gamma_1(\underline{k})$ proportionale Term, welcher die direkte Streuung unter dem alleinigen Einfluß der Elektron-Phonon-Wechselwirkung (3.24) beschreibt, zusammengefaßt werden mit dem dritten Term, der die sogenannte Rückstreuung berücksichtigt. Dies ist jedoch nur möglich bei einer konsistenten Approximation von Selbstenergie Σ (F.14) und Elektron-Phonon-Vertex Γ_3 (3.116), was gleichbedeutend mit der Erfüllung der Ward-Identität ist. Sofern man die Näherung (F.18) für Σ benutzt, bedeutet dies insbesondere, daß $z_{\underline{k}1}$ identisch eins angenommen werden muß. Erweitert man den Stoßterm um einen Faktor $f(E_{\underline{k}1})(1 - f(E_{\underline{k}1}))$, wobei auf Grund der Energie-Erhaltung

$$(3.107) \quad \mathcal{f}(E_{\underline{k}\ell})(1 - \mathcal{f}(E_{\underline{k}\ell})) [\mathcal{f}(\eta E_{\underline{k}''\ell''}) + N(\Omega_{\underline{k}'' - \underline{k}, \lambda})] = \mathcal{f}(E_{\underline{k}''\ell''})(1 - \mathcal{f}(E_{\underline{k}\ell})) (-\eta) N(-\eta\Omega_{\underline{k}'' - \underline{k}, \lambda})$$

ist, so ergibt sich die Peierls-Boltzmann-Gleichung zu

$$(3.108) \quad [\omega - q \cdot v_n] \phi_{\ell\ell'}^{\circ}(\underline{k} | q \omega) = \delta_{\ell\ell'} + \frac{i}{f(E_{n\ell})(1-f(E_{n\ell}))} \sum_{\substack{\underline{k}'', \ell'' \\ q', \lambda' \\ \eta = \pm}} P_0^{(\eta)}(\underline{k}'', \ell''; q' \lambda') [\phi_{\ell\ell''}^{\circ}(\underline{k}'' | q \omega) - \phi_{\ell\ell'}^{\circ}(\underline{k} | q \omega)]$$

Der Stoßoperator $P_0^{(\eta)}$ für 1-Phonon-Streuung ist wie folgt definiert

$$(3.109) \quad P_0^{(\eta)}(\underline{k}'', \ell''; q' \lambda') = 2\pi |g_{\ell''\ell'}(q' \lambda')|^2 \delta_{\underline{k}'', \ell'', \eta q'} \delta(E_{\underline{k}'', \ell''} - E_{n\ell} - \eta \Omega_{q' \lambda'}) f(E_{\underline{k}'', \ell''})(1-f(E_{n\ell})) (-\eta) N(-\eta \Omega_{q' \lambda'})$$

Durch $P_0^{(+)}$ wird die Emission, durch $P_0^{(-)}$ die Absorption eines Phonons (q', λ') beschrieben, wobei das d-Elektron vom Anfangszustand $(\underline{k}'', \ell'')$ in den Endzustand $(\underline{k}, \ell)$ gestreut wird. Dies läßt sich unmittelbar anhand der statistischen Faktoren in (3.109) ablesen. Die Vertauschung von Anfangs- und Endzustand garantiert das detaillierte Gleichgewicht, demzufolge der Stoßoperator $P_0^{(\eta)}$ die Symmetrie

$$(3.110) \quad P_0^{(\pm)}(\underline{k}'', \ell''; q' \lambda') = P_0^{(\mp)}(\underline{k}, \ell; \underline{k}'', \ell''; q' \lambda')$$

besitzt. Es bleibt noch zu zeigen, wie die Lösungsfunktion $\phi_{\ell\ell'}^{\circ}(\underline{k} | q \omega)$ mit der gesuchten Abweichung $\delta f_{\underline{k}\ell}(q \omega)$ (3.88) zusammenhängt. Offensichtlich gilt mit (3.94), (3.97) und (3.98)

$$(3.111) \quad \delta f_{\underline{k}\ell}(q \omega) = \sum_{\ell'} \tilde{U}_{\ell'}(q \omega) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\epsilon_n} M_{\ell\ell'}(\underline{k} \epsilon_n, \underline{k} + q \epsilon_n + \omega_m) \Big|_{\omega_m \rightarrow \omega_+}$$

Für die Auswertung der Matsubara-Summe über ϵ_n ist zu beachten, daß (3.98) ebenfalls zwei Verzweigungsschnitte für $\text{Im} \epsilon = 0$ und $\text{Im}(\epsilon + \omega_m) = 0$ besitzt, wie dies im Anschluß an Gleichung (3.100) diskutiert worden ist. Mit (F.21) und (3.103) ergibt sich, wobei üblicherweise die regulären Anteile wieder vernachlässigt werden,

$$(3.112) \quad \frac{1}{\beta} \sum_{\epsilon_n} M_{\ell\ell'}(\underline{k} \epsilon_n, \underline{k} + q \epsilon_n + \omega_m) \Big|_{\omega_m \rightarrow \omega_+} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\epsilon}{2\pi i} [f(\epsilon) - f(\epsilon + \omega)] M_{\ell\ell'}(\underline{k} \epsilon | q \omega) =$$

$$\approx \left(-\frac{\partial f_{\underline{k}\ell}}{\partial E_{\underline{k}\ell}} \right) \omega \cdot \phi_{\ell\ell'}^{\circ}(\underline{k} | q \omega) \quad ,$$

sodaß endlich

$$(3.113) \quad \delta f_{\underline{k}\ell}(q \omega) = \left(-\frac{\partial f_{\underline{k}\ell}}{\partial E_{\underline{k}\ell}} \right) \sum_{\ell'} \omega \cdot \phi_{\ell\ell'}^{\circ}(\underline{k} | q \omega) \cdot \tilde{U}_{\ell'}(q \omega) \equiv \left(-\frac{\partial f_{\underline{k}\ell}}{\partial E_{\underline{k}\ell}} \right) \tilde{\Phi}_{\underline{k}\ell}^{\circ}(q \omega)$$

In der Tat erfüllt damit $\delta f_{k1}(q\omega)$ die Transportgleichung (3.108). Erweitert man nämlich diese mit $(-i)(-\frac{\partial f_{k1}}{\partial E_{k1}})\omega \tilde{U}_k(q\omega)$ und summiert über $1'$, so erhält man

$$(3.114) \quad (-i)[\omega - q \cdot v_k] \delta f_{k1}(q\omega) - i\omega \frac{\partial f_{k1}}{\partial E_{k1}} \tilde{U}_k(q\omega) = I_{\text{coll.}}(\delta f_{k1})$$

mit dem Stoßterm (unter Verwendung von (G.1))

$$(3.115) \quad I_{\text{coll.}}(\delta f_{k1}) \equiv \beta \sum_{k''l''} P_{k''l'',k1}^0 [\Phi_{k''l''}^0(q\omega) - \Phi_{k1}^0(q\omega)]$$

Ein Vergleich von (3.114) mit der Fourier-transformierten, linearisierten Boltzmann-Gleichung zeigt, daß der inhomogene Term proportional $\tilde{U}_k$ im vorliegenden Fall linear in ω statt in $q \cdot v_k$ ist, wie dies für den Driftterm erwartet wird. Dieser Unterschied gegenüber der üblichen Boltzmann-Gleichung ist jedoch unerheblich, da im hydrodynamischen Limes ω und $q \cdot v_k$ von der gleichen Größenordnung sind. (Siehe auch [Enz 68].)

Die Transportgleichung (3.114) weist jedoch einen Defekt insofern auf, als sie die Relaxation ins lokale Gleichgewicht nicht richtig wiedergibt. So werden durch das effektive Potential $\tilde{U}$ die d-Bänder starr gegeneinander verschoben, ohne daß sich auf Grund von Interband-Übergängen das Gleichgewicht der Bänder untereinander einstellen kann. Es bleibt offen, worauf dieses Manko des Stoßterms (3.115) zurückzuführen ist. Denn die hier abgeleitete Transporttheorie geht aus der Bethe-Salpeter-Gleichung (3.95) hervor, in der lediglich der irreduzible Streuvertex I_0 (3.75) in der Leiter-Näherung (3.99) benutzt wird. Von dieser Approximation ist bekannt, daß sie die für eine Transporttheorie relevante Klasse von Diagrammen berücksichtigt; es sei dabei auf die der Gleichung (3.95) vorausgehende Diskussion verwiesen. Alle weiteren Beiträge zu I_0 , welche aus dem Funktionalableitungs-Term von (E.3) resultieren, z.B. auch die Berücksichtigung des sogenannten "Phonon-Drag"-Effekts [Hol 64], sind von wenigstens der Ordnung $O(g^4)$. Da zwischen dem Fluktuations-Propagator K_0 (3.71) und dem Elektron-Phonon-Vertex Γ_3 (3.48) der einfache Zusammenhang besteht, daß nämlich wegen (3.47) und (3.54)

$$(3.116) \quad K_0(1'1, 2'2') \gamma(2'2, 4) = \frac{\delta G(1'1)}{\delta \tilde{U}(2'2)} \cdot \frac{\delta \tilde{U}(2'2)}{\delta D(4)} = G(1'3') \frac{-\delta G^{-1}(3'3)}{\delta D(4)} G(31) = G(1'3') G(31) \Gamma_3(3'3, 4)$$

ist, d.h. der mit γ kontrahierte Propagator K_0 gleich dem mit einem Pro-

pagator-Paar GG versehene Vertex Γ_3 ist, lassen sich die Überlegungen von Anhang D ohne weiteres auch auf die Bethe-Salpeter-Gleichung (3.76) übertragen. Alle in diesem Zusammenhang erhaltenen Korrekturen sind von höherer Ordnung in der Kopplungskonstanten g , während die nach Anhang G erforderliche Abänderung des Stoßterms von der Ordnung $O(g^2)$ ist.

Abgesehen von der Leiter-Approximation (3.99) besteht die einzige bei der Ableitung der Peierls-Boltzmann-Gleichung (3.108) gemachte Vernachlässigung darin, daß in (3.104) die regulären Terme $M_{\ell\ell'}(\underline{k}''\epsilon''+i\eta\delta, \underline{k}''+\underline{q}\epsilon''+\omega+i\eta\delta)$ ($\eta=\pm 1$) gegenüber dem singulären Beitrag (3.103) unberücksichtigt bleiben. Ohne hin verschwindet im hydrodynamischen Limes für $\eta_1=\eta_2=\eta$ das Propagator-paar (3.102). Insbesondere kann damit nicht die zu $\delta_{\ell\ell'}$ proportionale Korrektur in (G.12) verstanden werden, da die regulären Terme bestenfalls Beiträge proportional $\delta_{\ell\ell'}$ liefern.

So ist es im Rahmen der gegebenen Ableitung durchaus nicht einsichtig, wie sich die nach (G.12) erforderliche Korrektur zwanglos aus dem dargelegten Formalismus ergibt. Es deshalb die Abänderung gemäß (G.12) ad hoc in (3.115) bzw. (3.108) berücksichtigt werden. Anstelle von (3.108) wird eine modifizierte Transportgleichung verwendet

$$(3.117) \quad [\omega - \underline{q} \cdot \underline{v}_k] \omega \phi_{\ell\ell'}^0(\underline{k}|\underline{q}\omega) = \omega \delta_{\ell\ell'} - \left(\frac{\partial f_{k\ell}}{\partial E_{k\ell}} \right) \sum_{\underline{k}''\ell''} P_{\underline{k}''\ell'', \underline{k}\ell}^0 \left[(\omega \phi_{\ell\ell'}^0(\underline{k}|\underline{q}\omega) - \delta_{\ell\ell'}) - (\omega \phi_{\ell''\ell''}^0(\underline{k}''|\underline{q}\omega) - \delta_{\ell''\ell''}) \right]$$

die aus (3.114) durch Funktionalableitung nach $\tilde{U}_{\ell'}(\underline{q}\omega)$ hervorgeht.

III.6 Lösung der Transportgleichung in Relaxationszeit-Näherung

Um die Transportgleichung (3.117) formal nach $\omega \phi_{\ell\ell'}^0$ auflösen zu können, behandelt man den Stoßoperator in der üblichen Relaxationszeit-Näherung. Man führt als inverse Transport-Relaxationszeiten die folgenden Größen ein

$$(3.118) \quad \gamma_{\ell\ell'} \approx \left(-\frac{\partial f_{k\ell}}{\partial E_{k\ell}} \right)^{-1} \beta \sum_{\underline{k}''\ell''} P_{\underline{k}''\ell'', \underline{k}\ell}^0 \left[1 - \frac{\phi_{\ell''\ell''}^0(\underline{k}''|\underline{q}\omega)}{\phi_{\ell\ell'}^0(\underline{k}|\underline{q}\omega)} \right]$$

sowie

$$(3.119) \quad \Gamma_{\ell''\ell} \approx \left(-\frac{\partial f_{k\ell}}{\partial E_{k\ell}} \right)^{-1} \beta \sum_{\underline{k}''} P_{\underline{k}''\ell'', \underline{k}\ell}^0, \quad ,$$

womit als Lösung von (3.117) unmittelbar

$$(3.120) \quad \phi_{\ell\ell'}^{\circ}(\underline{k}|\underline{q}\omega) = \frac{\delta_{\ell\ell'} + \frac{i}{\omega} \sum_{\ell''} \Gamma_{\ell\ell''} \cdot (\delta_{\ell\ell''} - \delta_{\ell''\ell'})}{\omega - \underline{q} \cdot \underline{v}_{\ell} + i\gamma_{\ell\ell'}}$$

folgt. Unterscheidet man prinzipiell nur zwischen Intra-Band- und Inter-Band-Relaxations-Frequenzen γ_{11} bzw. γ_{12} , so ergibt sich mit $l=l'$ bzw. $l \neq l'$ für (3.120)

$$(3.121) \quad \boxed{\phi_{11}^{\circ}(\underline{k}|\underline{q}\omega) = \frac{1 + 2i\Gamma_{12}/\omega}{\omega - \underline{q} \cdot \underline{v}_{\parallel} + i\gamma_{11}} \quad \phi_{12}^{\circ}(\underline{k}|\underline{q}\omega) = \frac{-i\Gamma_{12}/\omega}{\omega - \underline{q} \cdot \underline{v}_{\parallel} + i\gamma_{12}}}$$

Wie an (3.121) ersichtlich, ist die Korrektur des Stoßterms gemäß (G.12) gerade dafür verantwortlich, daß die Interband-Übergänge ($l \neq l'$) nicht herausfallen. Ohne diese Abänderung, d.h. ausgehend von (3.108), würde ϕ_{12}° gerade verschwinden. Um die Relaxations-Frequenzen (3.118) und (3.119) explizit anzugeben, muß die Übergangswahrscheinlichkeit $P_{\underline{k}\ell''\ell}^{\circ}$, die durch (3.109) und (G.1) definiert ist, unter Berücksichtigung der quasi-eindimensionalen Bandstruktur der Al₅-Verbindungen ausgewertet werden. Bekanntlich besteht der Fermi-Körper (Fig. 8b) aus drei sich gegenseitig durchdringenden planaren Quadern, welche senkrecht auf der zugehörigen Kettenrichtung l stehen. Die Summation über $\underline{k}''$ erstreckt sich über einen dieser drei Quader, wobei $-k_F \leq k_{\parallel}'' \leq k_F$ und $-\frac{\pi}{\alpha} \leq k_{\perp}'' \leq \frac{\pi}{\alpha}$ mit $k_F \approx 0.2 \frac{\pi}{\alpha}$ ist. Für die nahezu eindimensionalen Bänder ist es eine brauchbare Näherung anzunehmen, daß die d-Elektronen eine Energie-Dispersion $E_1(\underline{k}) = \frac{k_{\perp}^2}{2m_{\perp}^*} + \Delta_1$ besitzen, wobei Δ_1 gemäß (3.27) die Verschiebung der Bandkante in der verzerrten Phase berücksichtigt. $m_{\parallel}^*$ ist die effektive Masse der nach (F.11) renormierten d-Elektronen, von denen angenommen wird, daß sie nur eine Beweglichkeit längs der Ketten besitzen, d.h. $m_{\perp}^* \gg m_{\parallel}^*$ ist. In $P_{\underline{k}\ell''\ell}^{\circ}$ wird ferner über die verschiedenen Phononen-Zweige λ' summiert. Es ist plausibel, daß für Intra-band-Streuung, wo nur kleine Phononen-Impulse $\underline{q}'$ übertragen werden, hauptsächlich akustische Phononen in Frage kommen, während für Interband-Übergänge optische Phononen-Zweige dominierend sein werden. Für die Berechnung von γ_{11} werden daher in erster Linie akustische, für γ_{12} und Γ_{12} vorwiegend optische Phononen zu berücksichtigen sein.

Von Schnakenberg [Sch 69] ist die Transport-Relaxations-Frequenz für 1-Phonon-Prozesse explizit berechnet worden unter Verwendung eindimensionaler Elektronen in der Näherung der starken Bindung (TBA). Allerdings ist die dort darüber hinaus postulierte eindimensionale Phononen-Dispersion

eine Annahme, die sich für das dreidimensionale Al5-Gitter nicht rechtfertigen läßt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll deshalb von einer expliziten Berechnung der Transport-Relaxations-Frequenzen (3.118) und (3.119) abgesehen werden.

Um die Resultate der Transporttheorie mit den entsprechenden Größen des phänomenologischen Modells vergleichen zu können, sollen abschließend die elektronische Suszeptibilität $\chi_{\ell\ell'}^{(n,n)}(q,\omega)$ sowie die Verschiebungsdichte-Suszeptibilität $\chi_{\lambda\lambda'}^{(u,u)}(q,\omega)$ anhand der Lösung (3.121) der Transportgleichung berechnet werden.

Unter dem Einfluß des effektiven Potentials $\tilde{U}_1(q\omega)$ ändert sich die Besetzung des Bandes 1

$$(3.122) \quad n_{\ell}^0 = \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}\ell} = \sum_{\mathbf{k}} \langle \varphi_{\ell\ell}(\mathbf{k}, 0) \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \langle a_{\ell}^{\dagger}(\mathbf{k}) a_{\ell}(\mathbf{k}) \rangle .$$

Die Abweichung von der Gleichgewichts-Besetzung der d-Bänder ergibt sich im Rahmen der linearen Antwort mit (3.88) und (3.113) zu

$$(3.123) \quad \delta n_{\ell}(q, \omega) = \sum_{\ell'} \chi_{\ell\ell'}^{(n,n)0}(q, \omega) \tilde{U}_{\ell'}(q, \omega) ,$$

wobei $\delta n_1(q, \omega) = \sum_{\mathbf{k}} \delta f_{\mathbf{k}1}(q, \omega)$. Die elektronische Suszeptibilität $\chi_{\ell\ell'}^{(n,n)0}$ leitet sich aus der Dichte-Response-Funktion K^R (3.89) ab

$$(3.124) \quad \chi_{\ell\ell'}^{(n,n)0}(q, \omega) \equiv - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} K^R(\mathbf{k}\ell, \mathbf{k}'\ell' | q, \omega) = (-i) \left(\frac{1}{\beta} \right)^2 \sum_{\mathbf{k} \in u, \mathbf{k}' \in u'} K_{\ell\ell'}^0(\mathbf{k} \in u, \mathbf{k}' - q \in u'; q, \omega) \Big|_{\omega_{\pm} \rightarrow \omega_{\mp}} .$$

Es sei daran erinnert, daß nach (3.71) der "freie" Fluktuations-Propagator definiert ist als $K_0 = \frac{\delta G}{\delta U}$. Nun ist man eigentlich interessiert an der Antwort des d-Band-Systems auf das äußere Potential $U_1(q, \omega)$. Die zugehörige renormierte Suszeptibilität $\chi_{\ell\ell'}^{(n,n)}$ hängt dementsprechend, in Analogie zu (3.124), mit dem exakten Fluktuations-Propagator $K = \frac{\delta G}{\delta U}$ zusammen. K_0 und K sind verknüpft über eine Dyson-artige Integralgleichung (3.85), die, nach Ausführung der Fourier-Transformation mittels (3.35), (F.2) und (F.4) die Gestalt annimmt:

$$(3.125) \quad K_{\ell\ell'}(\mathbf{k}_1\epsilon_1, \mathbf{k}_2\epsilon_2; \mathbf{k}'_1\epsilon'_1, \mathbf{k}'_2\epsilon'_2) = K_{\ell\ell'}^0(\mathbf{k}_1\epsilon_1, \mathbf{k}_2\epsilon_2; \mathbf{k}'_1\epsilon'_1, \mathbf{k}'_2\epsilon'_2) + \\ + (-i) \left(\frac{1}{\beta} \right)^2 \sum_{\substack{\ell_1, \ell_2, \lambda \\ \mathbf{k}_4\epsilon_4, \mathbf{k}_5\epsilon_5}} \left[K_{\ell\ell_1}^0(\mathbf{k}_1\epsilon_1, \mathbf{k}_4\epsilon_4; \mathbf{k}'_1\epsilon'_1, \mathbf{k}'_4\epsilon'_4) g_{\ell_1\ell_2\lambda}(\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}_1) D_{\lambda}^0(\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}_1, \epsilon'_1 - \epsilon_1) g_{\ell_2\ell_2\lambda}^*(\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}_1) \cdot \right. \\ \left. \cdot K_{\ell_2\ell'}(\mathbf{k}_5\epsilon_5, \mathbf{k}_2\epsilon_2; \mathbf{k}'_1\epsilon'_1, \mathbf{k}'_2\epsilon'_2) \right] .$$

Wählt man die Argumente wie im Fall der Bethe-Salpeter-Gleichung (3.96) und ferner $(\underline{k}_4 \epsilon_4) = (\underline{k}'' - \underline{q} \epsilon_n'')$ und $(\underline{k}_5 \epsilon_5) = (\underline{k}''' \epsilon_n''')$, so erhält man für (3.125)

$$(3.126) \quad K_{\ell\ell'}(\underline{k} \epsilon_n, \underline{k}' - \underline{q} \epsilon_n'; q \omega_m) = K_{\ell\ell'}^0(\underline{k} \epsilon_n, \underline{k}' - \underline{q} \epsilon_n'; q \omega_m) + (-i) \left(\frac{i}{\beta} \right)^2 \sum_{\substack{\ell_1 \ell_2 \lambda \\ \epsilon_n'' \epsilon_n''', \epsilon_n''''}} K_{\ell\ell_1}^0(\underline{k} \epsilon_n, \underline{k}'' - \underline{q} \epsilon_n''; q \omega_m) g_{\ell_1 \ell_2 \lambda}(q) D_\lambda^0(q \omega_m) g_{\ell_2 \ell' \lambda}^*(q) K_{\ell_2 \ell'}(\underline{k}'' \epsilon_n'', \underline{k}' - \underline{q} \epsilon_n'; q \omega_m) .$$

Während für K_0 in der Bethe-Salpeter-Gleichung (3.96) wegen der Näherung (3.99) nur Leiter-Diagramme berücksichtigt werden, was auf die Transportgleichung (3.100) führt, werden in der nachfolgenden Renormierung (3.126) die Leiter-Diagramme zu Ketten zusammengefaßt. Der freie Propagator $D_\lambda^0(q \omega_m)$ überträgt dabei jeweils Impuls und Energie der elektronischen Dichte-Fluktuation.

Um nun die entsprechende Dyson-Gleichung für die elektronische Suszeptibilität (3.124) zu erhalten, muß Gleichung (3.126) über $\underline{k}$, $\underline{k}'$, ϵ_n und ϵ_n' summiert werden und $\omega_m \rightarrow \omega_+$ fortgesetzt werden. Man erhält dann für $\chi_{\ell\ell'}^{(nn)0}$ eine RPA-artige Renormierung

$$(3.127) \quad \chi_{\ell\ell'}^{(nn)}(q\omega) = \chi_{\ell\ell'}^{(nn)0}(q\omega) + \sum_{\ell_1 \ell_2} \chi_{\ell\ell_1}^{(nn)0}(q\omega) M_{\ell_1 \ell_2}(q\omega) \chi_{\ell_2 \ell'}^{(nn)}(q\omega) .$$

Die Phonon-Kopplungsmatrix $M_{\ell_1 \ell_2}$ ist dabei definiert als

$$(3.128) \quad M_{\ell_1 \ell_2}(q\omega) = \sum_{\lambda} g_{\ell_1 \ell_2 \lambda}(q) D_\lambda^0(q\omega_+) g_{\ell_2 \ell' \lambda}^*(q) .$$

Die Matrix-Gleichung (3.127) läßt sich erheblich vereinfachen, wenn man zum einen die Symmetrie von K bzw D_0 gegenüber einer Vertauschung von Anfangs- und Endzustand ausnutzt, und zum andern nur zwischen Diagonal- ($l=l'$) bzw. Nicht-Diagonal-Elementen ($l \neq l'$) unterscheidet, d.h.

$$(3.129) \quad \chi_{\ell\ell'}^{(nn)} = \chi_{\ell'\ell}^{(nn)} = \begin{cases} \chi_{11}^{(nn)} & \text{für } \ell = \ell' \\ \chi_{12}^{(nn)} & \text{für } \ell \neq \ell' \end{cases} \quad M_{\ell\ell'} = M_{\ell'\ell} = \begin{cases} M_{11} & \text{für } \ell = \ell' \\ M_{12} & \text{für } \ell \neq \ell' \end{cases} .$$

Das mit (3.129) aus (3.127) resultierende (2x2)-Gleichungssystem läßt sich auf eine einzige skalare Gleichung reduzieren, wenn man ferner beachtet, daß wegen der Teilchenzahl-Erhaltung im statischen Grenzfall mit $q \rightarrow 0$

$$(3.130) \quad \lim_{q \rightarrow 0} \sum_{\ell} \delta f_{\ell\ell}(q, 0) = 0$$

ist. Hieraus folgt für das 3-Band-System zusammen mit (3.129) die Beziehung

$$(3.131) \quad \chi_{11}^{(n,n)0} + 2\chi_{12}^{(n,n)0} = 0 \quad .$$

Nimmt man an, daß diese Relation näherungsweise auch noch im hydrodynamischen Grenzfall ($\omega, qv_k \ll E_{k1}$) erfüllt ist, so erhält man für die renormierte Interband-Suszeptibilität

$$(3.132) \quad \chi_{12}^{(n,n)}(q\omega) = [\chi_{12}^{(n,n)0}(q\omega)^{-1} + 3(M_{11} - M_{12})]^{-1} \approx -\frac{1}{2}\chi_{11}^{(n,n)}(q\omega) \quad .$$

Wegen (3.113) und (3.121) ist die elektronische Suszeptibilität $\chi_{12}^{(n,n)0}$

$$(3.133) \quad \chi_{12}^{(n,n)0}(q\omega) = \sum_{\underline{k}} \left(-\frac{\partial f_{k1}}{\partial E_{k1}} \right) \omega \phi_{12}^0(k|q\omega) \approx Z(T) \frac{-i\Gamma_{12}}{\omega - qv_k + i\gamma_{12}} \quad ,$$

woraus sich für die renormierte Suszeptibilität $\chi_{12}^{(n,n)}$ nach (3.132), unter der Voraussetzung, daß v_k nur schwach k -abhängig ist, dieselbe Form wie für (3.133) ergibt, nämlich

$$(3.134) \quad \chi_{12}^{(n,n)}(q\omega) = Z(T) \frac{-i\Gamma_{12}}{\omega - qv_F + i\gamma_{12}^*(q\omega)} \quad ,$$

allerdings mit einer modifizierten Interband-Relaxations-Frequenz

$$(3.135) \quad \gamma_{12}^*(q\omega) \equiv \gamma_{12} - 3(M_{11} - M_{12})\Gamma_{12} \cdot Z(T) \quad .$$

Die Größe

$$(3.136) \quad Z(T) \equiv \sum_{\underline{k}} \left(-\frac{\partial f_{k1}}{\partial E_{k1}} \right) = \int_{-k_B T}^{+k_B T} dE N(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right)$$

ist die, empfindlich von der Temperatur T abhängige, effektive Zustandsdichte, welche z.B. in der Theorie von Dieterich und Schuster [Die 71, Sch 71] eine zentrale Rolle hinsichtlich des Temperatur-Verhaltens der renormierten Größen spielt.

Es verbleibt noch die Berechnung der Phonon-Kopplungs-Matrixelemente $M_{l_1 l_2}$. Nach (3.25) und (F.5) erhält man für (3.128)

$$(3.137) \quad M_{l_1 l_2}(q\omega) = \frac{1}{N^2} \sum_{ijmn\lambda} \frac{G_{ijl_1 l_2} G_{mn, l_2 l_1} \alpha_{ij}(q\lambda) \alpha_{mn}^*(q\lambda)}{(\omega + i\delta)^2 - \Omega_{\lambda}(q)^2} \quad .$$

Beschränkt man sich auf den Fall $q \parallel [110]$, so erhält man in kubischer Symmetrie zusammen mit (3.16)

$$(3.138) \quad M_{\ell_1 \ell_2}(q, \omega) = \left[\frac{\left(\frac{G_{11} + G_{12}}{2} \right)^2}{\omega_+^2 - \Omega_{\ell_1}^0(q)^2} \pm \frac{\left(\frac{G_{11} - G_{12}}{2} \right)^2}{\omega_+^2 - \Omega_{\ell_2}^0(q)^2} \right] \cdot \frac{q^2}{\varphi} .$$

Das +Zeichen gilt für $\ell_1 = \ell_2$, das -Zeichen für $\ell_1 \neq \ell_2$. Die Phonon-Frequenzen $\Omega_{\lambda}^0(q)$ sind in (3.19) explizit angegeben. Mit (3.138) wird die renormierte Transport-Relaxations-Frequenz (3.134) unmittelbar erhalten zu

$$(3.139) \quad \gamma_{12}^*(q, \omega) = \gamma_{12} - \frac{\Gamma_{12}}{\omega_+^2 - \frac{1}{2\varphi}(c_{11}^0 - c_{12}^0)q^2} \cdot \frac{3Z(T)(G_{11} - G_{12})^2}{2\varphi} \cdot q^2$$

Für $\gamma_{12}^*(q, \omega)$ lassen sich zwei Grenzfälle angeben; im statischen Grenzfall ist

$$(3.140) \quad \gamma_{12}^*(q, 0) = \gamma_{12} + 3Z(T)\Gamma_{12} \frac{(G_{11} - G_{12})^2}{(c_{11}^0 - c_{12}^0)} = \gamma_{12}^* ,$$

sowie für $q \rightarrow 0$

$$(3.141) \quad \gamma_{12}^*(0, \omega) = \gamma_{12}$$

Dementsprechend lautet die elektronische Suszeptibilität (3.134) im isothermen bzw. adiabatischen Limes

$$(3.142a) \quad \chi_{12}^{(n,n)} \equiv \lim_{q \rightarrow 0} \lim_{\omega \rightarrow 0} \chi_{12}^{(n,n)}(q, \omega) = -Z(T) \frac{\Gamma_{12}}{\gamma_{12}^*} ,$$

sowie

$$(3.142b) \quad \chi_{12}^{(n,n)} \equiv \lim_{\omega \rightarrow 0} \lim_{q \rightarrow 0} \chi_{12}^{(n,n)}(q, \omega) = -Z(T) \frac{\Gamma_{12}}{\gamma_{12}} .$$

Aufschlußreich ist ein Vergleich der "freien" elektronischen Suszeptibilität (3.133) mit der entsprechenden Größe (2.57), die im Rahmen des phänomenologischen Modells erhalten wird. Auf Grund der Struktur der Matrix $\underline{Q}(1)$ erhält man aus (2.57) einerseits

$$(3.143) \quad \chi_{12}^{(n,n)0}(\omega) = -\frac{Z}{3} \frac{i\gamma}{\omega + i\gamma} = -\frac{1}{2} \chi_{11}^{(n,n)0}(\omega) ,$$

andererseits aus (3.133)

$$(3.144) \quad \chi_{12}^{(n,n)0}(q, \omega) = -\frac{Z(T)}{3} \frac{i3\Gamma_{12}}{\omega - qv_n + i\gamma_{12}} \approx -\frac{1}{2} \chi_{11}^{(n,n)0}(q, \omega) .$$

γ und Z sind in (3.143) phänomenologische Parameter; in (3.144) werden die beiden Relaxations-Frequenzen γ_{12} und Γ_{12} gemäß (3.118) und (3.119) aus

einer Transportgleichung erhalten. In der effektiven Zustandsdichte $Z(T)$ (3.136) ist die Bandstruktur über die Zustandsdichte $N(E)$ berücksichtigt. Die explizite q -Abhängigkeit bewirkt eine Verschiebung der Resonanz, die nunmehr bei $\omega = -i\gamma_{12} + qv_k$ auftritt.

Für einen Vergleich der Transporttheorie mit dem phänomenologischen Modell bietet sich ferner die Verschiebungsdichte-Suszeptibilität $\chi_{\lambda\lambda'}^{(u,u)}(q\omega)$ an. Diese ist definiert über die Antwort der elastischen Verschiebungskomponente $u_\lambda(q\omega)$ auf die dazu konjugierte Kraft $f_\lambda(q\omega)$ (vgl. (2.51b))

$$(3.145) \quad \delta u_\lambda(q\omega) = \sum_{\lambda'} \chi_{\lambda\lambda'}^{(u,u)}(q\omega) f_{\lambda'}(q\omega) .$$

Indem man die Verschiebungsdichte-Suszeptibilität durch die Phonon-Response-Funktion

$$(3.146) \quad D_{\lambda\lambda'}^R(q\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega_+ t} i\Theta(t) \ll [\delta A_\lambda(qt), \delta A_{\lambda'}(-q0)]_- \gg$$

ausdrückt, kommt wegen (3.9) ein zusätzlicher Faktor $1/2\Omega_\lambda^0(q)\varrho$ ins Spiel. Da die kausale Korrelationsfunktion bis auf $(-i)$ gleich dem Phonon-Propagator (3.45) ist, lautet die (3.94) entsprechende Beziehung

$$(3.147) \quad -D_{\lambda\lambda'}^R(q\omega) = D_{\lambda\lambda'}(q\omega_m \rightarrow \omega_+) ,$$

sodaß also

$$(3.148) \quad \chi_{\lambda\lambda'}^{(u,u)}(q\omega) = -\frac{1}{2\Omega_\lambda^0(q)\varrho} D_{\lambda\lambda'}(q\omega_m \rightarrow \omega_+)$$

ist. In der Diagonal-Näherung ist der exakte Phonon-Propagator durch (F.5) gegeben. Der Polarisationsanteil Π_λ läßt sich über (3.82) durch den "freien" Fluktuations-Propagator K_0 ausdrücken. Da dieser selber im Rahmen der Leiter-Approximation über die Bethe-Salpeter-Gleichung (3.96) bestimmt wird, überträgt sich diese Näherung damit auch auf Π_λ .

Fourier-Transformation liefert mit (3.35), (F.2) und (F.4) für (3.82) zunächst

$$(3.149) \quad \Pi_\lambda(\underline{k}_4\omega_4) = (-i)\left(\frac{i}{\varrho}\right)^2 \sum_{\substack{\underline{e}_1, \underline{e}_2 \\ \underline{k}_1\epsilon_1, \underline{k}_2\epsilon_2}} g_{\underline{e}_1\epsilon_1\lambda}^*(\underline{k}_4) g_{\underline{e}_2\epsilon_2\lambda}(\underline{k}_4) K_{\underline{e}_1\epsilon_1, \underline{e}_2\epsilon_2}^0(\underline{k}_1\epsilon_1, \underline{k}_2\epsilon_2; \underline{k}_4\omega_4) .$$

Mit den speziell gewählten Argumenten $(\underline{k}_1\epsilon_1) = (\underline{k}\epsilon_n)$, $(\underline{k}_2\epsilon_2) = (\underline{k}' - \underline{q}\epsilon'_n)$ sowie

$(k_4 \epsilon_4) = (q \omega_m)$ folgt hieraus zusammen mit (3.124) nach der analytischen Fortsetzung

$$(3.150) \quad \Pi_\lambda(q \omega_+) = - \sum_{\ell \ell'} g_{\ell \ell \lambda}^*(q) g_{\ell' \ell' \lambda}(q) \chi_{\ell \ell'}^{(n, n) 0}(q \omega) \quad .$$

Unterscheidet man, wie schon in (3.129), nur zwischen Diagonal- und Nicht-diagonal-Elementen, so läßt sich die Summe über die Bandindizes l und l' leicht auswerten. Man erhält zusammen mit (3.131)

$$(3.151) \quad \Pi_\lambda(q \omega_+) = 6 [|g_{11\lambda}(q)|^2 - g_{11\lambda}^*(q) g_{22\lambda}(q)] \chi_{12}^{(n, n) 0}(q \omega) \quad .$$

Die in (3.151) vorkommende Kopplung unterscheidet sich gegenüber $M_{\ell_1 \ell_2}$ (3.137) nur durch die Abwesenheit des Phonon-Propagators D_λ^0 , also

$$(3.152) \quad g_{\ell_1 \ell_2 \lambda}^*(q) g_{\ell_1 \ell_2 \lambda}(q) = \frac{1}{N^2} \sum_{ijmn} \frac{G_{ij\ell_1 \ell_2} G_{mn\ell_1 \ell_2} \alpha_{ij}^*(q \lambda) \alpha_{mn}(q \lambda)}{2 \Omega_\lambda^0(q)}$$

Beschränkt man sich wieder auf den Fall $q \parallel [110]$, so erhält man für (3.152)

$$(3.153) \quad \begin{aligned} |g_{11\lambda}(q)|^2 &= g_{11\lambda}^*(q) g_{22\lambda}(q) = \frac{\left(\frac{G_{11} + G_{12}}{2}\right)^2}{2 \Omega_\lambda^0(q)} \cdot \frac{q^2}{\rho} \\ |g_{11\tau_1}(q)|^2 &= -g_{11\tau_1}^*(q) g_{22\tau_1}(q) = \frac{\left(\frac{G_{11} - G_{12}}{2}\right)^2}{\rho} \cdot \frac{q^2}{\rho} \\ |g_{11\tau_2}(q)|^2 &= g_{11\tau_2}^*(q) g_{22\tau_2}(q) = 0 \end{aligned} \quad .$$

In (3.151) trägt daher offensichtlich nur der $[110] T_1$ -A-Mode bei

$$(3.154) \quad 2 \Omega_{\tau_1}^0(q) \Pi_{\tau_1}(q \omega_+) = 3 (G_{11} - G_{12})^2 \chi_{12}^{(n, n) 0}(q \omega) \cdot \frac{q^2}{\rho} \quad .$$

Unter Verwendung von (3.133) lautet damit der Polarisationsanteil im Rahmen der Transporttheorie

$$(3.155) \quad 2 \Omega_{\tau_1}^0(q) \Pi_{\tau_1}(q \omega_+) = \frac{-i 3 \Gamma_{12}}{\omega - q \cdot v_F + i \gamma_{12}} \cdot \frac{2 Z(\tau) (G_{11} - G_{12})^2 q^2}{2 \rho} \quad .$$

Setzt man diese Näherung in (F.5) ein, so nimmt die gesuchte Verschiebungssuszeptibilität (3.148) die Form an

$$(3.156) \quad \chi_{\tau_1}^{(u, u)}(q \omega) = \frac{(\omega - q \cdot v_F + i \gamma_{12})}{(\omega - q \cdot v_F + i \gamma_{12})(\Omega_{\tau_1}^0(q)^2 - \omega^2) - i 3 \Gamma_{12} \frac{2 Z(\tau) (G_{11} - G_{12})^2 q^2}{2 \rho}} \quad .$$

Beim Vergleich von (3.156) mit (2.63) sei daran erinnert, daß $(\Omega_{\tau_1}^0)^2 - \Omega_{\tau_1}^2 = \frac{Z D^2 q^2}{2 \rho}$

ist und damit

$$(3.157) \quad \chi_{xx-xy}^{(u,u)}(q\omega) = \frac{1}{\rho} \frac{(\omega+i\gamma)}{(\omega+i\gamma)(\Omega_{T_1}^0(q)^2 - \omega^2) - i\gamma \frac{ZD^2 q^2}{2\rho}} \quad .$$

Identifiziert man naheliegenderweise das Deformationspotential $\sqrt{2}(G_{11}-G_{12})$ mit dem Parameter D und $3\Gamma_{12}$ bzw γ_{12} mit γ , so ist die Übereinstimmung von (3.156) und (3.157), obgleich mit recht unterschiedlichen Methoden abgeleitet, überraschend. Lediglich der Relaxationspol ist, wie schon bei der elektronischen Suszeptibilität (3.144), um qv_F verschoben. Die Pole der Verschiebungs-Suszeptibilität (3.156) liefern die Frequenzen $\Omega^{(i)}(q)$ ($i=1,2,3$) der gekoppelten Normal-Moden. Aus (3.156) folgt eine kubische Gleichung

$$(3.158) \quad \left(\omega - q \cdot v_F + i\gamma_{12} \right) (\Omega_{T_1}^0(q)^2 - \omega^2) = i 3\Gamma_{12} \frac{Z(\tau) \cdot 2(G_{11} - G_{12})^2 q^2}{2\rho} \quad ,$$

welche der Säkulargleichung (2.30) entspricht. Demzufolge läßt sich die Diskussion von Kapitel II hinsichtlich der q-Abhängigkeit der Frequenzen der Normal-Moden sowie die Untersuchung des dynamischen Strukturfaktors (2.71) praktisch ungeändert für die vorliegenden Resultate übernehmen.

IV. Z U S A M M E N F A S S U N G

Die Absicht dieser Arbeit war es, ein Modell für die Dynamik des strukturellen Phasenübergangs der A15-Verbindungen zu entwickeln, mit dem sich auch die aus Neutronen-Streuexperimenten [Shi 71b,c] gewonnene Phononen-Dispersion und der dynamische Strukturfaktor für Nb_3Sn verstehen lassen.

Besonders auffallend für diese Klasse von intermetallischen Verbindungen ist das mit abnehmender Temperatur beobachtete "Weichwerden" des $[110]\text{T}_1\text{A}$ -Schermodes über einen weiten Bereich der Brillouin-Zone hinweg sowie die Existenz eines "zentralen Peaks" bei Annäherung an den Phasenübergang. Eine Theorie, welche den Anspruch erhebt, die Dynamik dieses strukturellen Phasenübergangs zu erklären, muß daher insbesondere dieses für die A15-Verbindungen so charakteristische Verhalten liefern.

In Kapitel II wurde ein phänomenologisches Modell entwickelt, dessen Ausgangspunkt gekoppelte Gleichungen für die d-Band-Besetzung sowie die elastische Verzerrung sind. Diese führten auf eine Säkulargleichung für die gekoppelten Normal-Moden, aus der sich die Phononen-Dispersion entnehmen ließ. Der aus der Verschiebungs-Response-Funktion resultierende dynamische Strukturfaktor besitzt für geeignete Parameterwerte die gesuchte 3-Peak-Struktur. Die in das Modell eingeführten Parameter sind das Deformationspotential D , die effektive Zustandsdichte Z sowie die Interband-Relaxations-Frequenz γ . Eine temperatur-abhängige Renormierung der Phonon-Moden in dem zunächst temperatur-unabhängigen Modell wurde durch Anpassung an Messungen der Schallgeschwindigkeit erreicht.

Das in Kapitel III vorgestellte Modell ist demgegenüber von gekoppelten mikroskopischen Bewegungsgleichungen für die elektronische Dichte und die Phonon-Normalkoordinate ausgegangen und führte auf eine Dyson-Gleichung für den Phonon-Propagator sowie auf eine Bethe-Salpeter-Gleichung für den elektronischen Fluktuations-Propagator. Letztere Integralgleichung ergab in der Leiter-Approximation eine Transportgleichung vom Typ einer Peierls-Boltzmann-Gleichung. Um die Relaxation der d-Bänder ins lokale Gleichgewicht in korrekter Weise zu berücksichtigen, mußte allerdings der Stoßterm mit einer heuristischen Korrektur entsprechend Anhang G versehen werden. Die Lösung der modifizierten Transportgleichung gestattete es, im Rahmen der Relaxationszeit-Näherung die gesuchten Response-Funktionen zu

berechnen. Durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung wird die elektronische Suszeptibilität über eine Dyson-artige Gleichung zusätzlich noch renormiert mit dem Ergebnis, daß man eine (q, ω) -abhängige Interband-Relaxationsfrequenz erhält. Indem der Phononen-Polarisationsteil auf den Fluktuations-Propagator zurückgeführt wird, sind im Rahmen dieser Theorie elektronische Dichte-Fluktuationen maßgebend für eine Renormierung der akustischen Phononen. Unmittelbar mit dem Phononen-Propagator verknüpft ist die Verschiebungs-Response-Funktion, deren Pole die Frequenzen der gekoppelten Normal-Moden liefern. Eine Kohn-Anomalie zur Erklärung der charakteristischen Phononen-Dispersion zu bemühen, ist nach den vorliegenden Ergebnissen dieser Theorie nicht nötig. Die spezifische Form der Dispersion sowie des dynamischen Strukturfaktors ergibt sich als Folge der miteinander gekoppelten Dyson-Gleichungen. Allerdings gelingt es nicht, Phononen-Dispersion und 3-Peak-Struktur mit ein und derselben Relaxations-Frequenz anzupassen.

Im Sinne einer Gegenüberstellung beider Modelle hat die in Kapitel II entwickelte phänomenologische Theorie den Vorteil, mit einigen wenigen Parametern, die aus statischen Messungen bestimmt werden, Voraussagen für dynamische Experimente zu machen. Natürlich verlangt eine phänomenologische Theorie ihrer Natur nach eine mikroskopische Begründung. Eine solche zu liefern, ist die Absicht von Kapitel III. Die dort vorgestellte Theorie hat den Verdienst, daß sie direkt von einem mikroskopischen Bild ausgeht und im Prinzip ohne angepaßte Parameter auskommt. Letztere Absicht führt jedoch, da es sich um ein Vielkörper-Problem handelt, zu Schwierigkeiten. Weil sich "ab-initio"-Rechnungen nicht realisieren lassen, ist man letzten Endes gezwungen, die mikroskopische Transporttheorie zu benutzen in dem Sinne, daß sie eine tiefere Begründung der *Form* des phänomenologischen Modells liefert, darüber hinaus aber noch Raum für eine geeignete Anpassung der Modell-Parameter läßt.

Bemerkenswert ist jedenfalls, daß, trotz des unterschiedlichen Formalismus, die mikroskopische Transporttheorie auf eine Gleichungs-Struktur führt, welche praktisch identisch ist mit derjenigen des phänomenologischen Modells. Diese weitgehende Übereinstimmung deutet darauf hin, daß wesentliche Züge des einfachen phänomenologischen Modells in der mikroskopischen Theorie enthalten sein müssen. Gemeinsam ist beiden Modellen die Kopplung der elastischen Verzerrung an elektronische Dichte-Fluktuationen. Offensichtlich ist dies ein möglicher Mechanismus zur Erklärung der Dynamik dieses Phasenübergangs.

A N H A N G

A. Eigenvektoren und Eigenfrequenzen des gekoppelten Gleichungssystems (2.27)

(i) $q \parallel [110]$

Für q entlang der Würfelkante, d.h. in Richtung des Punktes X der Brillouin-Zone, vereinfacht sich die aus A, B, C und D, (2.28), zusammengesetzte Matrix zu

$$(A.1) \quad \left[\begin{array}{ccc|ccc} \omega + i\frac{2}{3}\gamma & -i\frac{1}{3}\gamma & -i\frac{1}{3}\gamma & -\frac{2}{3}\gamma Z D q & 0 & 0 \\ -i\frac{1}{3}\gamma & \omega + i\frac{2}{3}\gamma & -i\frac{1}{3}\gamma & \frac{1}{3}\gamma Z D q & 0 & 0 \\ -i\frac{1}{3}\gamma & -i\frac{1}{3}\gamma & \omega + i\frac{2}{3}\gamma & \frac{1}{3}\gamma Z D q & 0 & 0 \\ \hline i\frac{2}{3}D q & -i\frac{1}{3}D q & -i\frac{1}{3}D q & \rho\omega^2 - c_{44}^0 q^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \rho\omega^2 - c_{44}^0 q^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \rho\omega^2 - c_{44}^0 q^2 \end{array} \right]$$

Für die 6 Eigenvektoren ($\hat{n}, \hat{u}$) und die zugehörigen Eigenwerte von (A.1) findet man mit $\underline{e}_L \parallel [100]$, $\underline{e}_T \parallel [010]$ und $\underline{e}_{T_2} \parallel [001]$

$$(A.2) \quad \begin{array}{lll} (111,000)/\sqrt{3} & R_1 & \omega=0 \\ (01\bar{1},000)/\sqrt{2} & R_2 & \omega=-i\gamma \text{ reiner Relaxations-Mode} \\ (000,010) & T_1 A & \omega^2 = \Omega_{T_{1/2}}^2 \\ (000,001) & T_2 A & \text{mit } \Omega_{T_{1/2}}^2(q)^2 = \frac{c_{44}^0}{\rho} q^2 \\ (2\bar{1}\bar{1},100)/\sqrt{7} & (R_3, LA) & (\omega+i\gamma)(\Omega_L^2 - \omega^2) = i\gamma(\Omega_L^2 - \Omega_L^2) \\ (\bar{2}11,600)/\sqrt{42} & & \text{mit } \Omega_L^2(q)^2 = \frac{c_{44}^0}{\rho} q^2 \text{ und } \Omega_L^2 = \Omega_L^2 - \frac{2}{3}\frac{\gamma D^2}{\rho} q^2 \end{array}$$

(ii) $q \parallel [110]$

Für q parallel zur Flächendiagonalen, d.h. in Richtung des Punktes M der Brillouin-Zone, ergibt sich

$$(A.3) \quad \left[\begin{array}{ccc|ccc} \omega + i\frac{2}{3}\gamma & -i\frac{1}{3}\gamma & -i\frac{1}{3}\gamma & -\frac{2}{3}\gamma Z D q/\sqrt{2} & \frac{1}{3}\gamma Z D q/\sqrt{2} & 0 \\ -i\frac{1}{3}\gamma & \omega + i\frac{2}{3}\gamma & -i\frac{1}{3}\gamma & \frac{1}{3}\gamma Z D q/\sqrt{2} & -\frac{2}{3}\gamma Z D q/\sqrt{2} & 0 \\ -i\frac{1}{3}\gamma & -i\frac{1}{3}\gamma & \omega + i\frac{2}{3}\gamma & \frac{1}{3}\gamma Z D q/\sqrt{2} & \frac{1}{3}\gamma Z D q/\sqrt{2} & 0 \\ \hline i\frac{2}{3}D q/\sqrt{2} & -i\frac{1}{3}D q/\sqrt{2} & -i\frac{1}{3}D q/\sqrt{2} & \rho\omega^2 - \frac{1}{2}(c_{11}^0 + c_{44}^0)q^2 & -\frac{1}{2}(c_{11}^0 + c_{44}^0)q^2 & 0 \\ -i\frac{1}{3}D q/\sqrt{2} & i\frac{2}{3}D q/\sqrt{2} & -i\frac{1}{3}D q/\sqrt{2} & -\frac{1}{2}(c_{12}^0 + c_{44}^0)q^2 & \rho\omega^2 - \frac{1}{2}(c_{11}^0 + c_{44}^0)q^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \rho\omega^2 - c_{44}^0 q^2 \end{array} \right]$$

Die zugehörigen Eigenvektoren und Eigenwerte von (A.3) lauten mit $\underline{e}_L \parallel [110]$, $\underline{e}_{T_1} \parallel [\bar{1}\bar{1}0]$ und $\underline{e}_{T_2} \parallel [001]$

$$(A.4) \quad \begin{array}{lll} (111,000)/\sqrt{3} & R_1 & \omega=0 \\ (000,001) & T_2 A & \omega^2 = \Omega_{T_2}^2 \quad \text{mit } \Omega_{T_1}^2(q)^2 = \frac{c_{44}^0}{\rho} q^2 \\ (1\bar{1}0,1\bar{1}0)/2 & (R_2, T_1 A) & \left\{ \begin{array}{l} (\omega + i\gamma) \cdot (\Omega_{T_1}^2 - \omega^2) = i\gamma (\Omega_{T_1}^2 - \Omega_{T_1}^2) \\ \text{mit } \Omega_{T_1}^2(q)^2 = \frac{1}{2\rho} (c_{11}^0 - c_{12}^0) q^2 \text{ und } \Omega_{T_1}^2 = \Omega_{T_1}^2 - \frac{\gamma D^2}{2\rho} q^2 \end{array} \right. \\ (\bar{1}10,1\bar{1}0)/2 & & \\ (11\bar{2},110)/2\sqrt{2} & (R_3, LA) & \left\{ \begin{array}{l} (\omega + i\gamma) \cdot (\Omega_L^2 - \omega^2) = i\gamma (\Omega_L^2 - \Omega_L^2) \\ \text{mit } \Omega_L^2(q)^2 = \frac{1}{2\rho} (c_{11}^0 + c_{12}^0 + 2c_{44}^0) q^2 \text{ und } \Omega_L^2 = \Omega_L^2 - \frac{\gamma D^2}{6\rho} q^2 \end{array} \right. \\ (\bar{1}\bar{1}2,330)/2\sqrt{6} & & \end{array}$$

(iii) $q \parallel [111]$

q zeigt in Richtung der Raumdiagonalen, d.h. zum Punkt R der Brillouin-Zone. Damit wird die Kopplungsmatrix

$$(A.5) \quad \left[\begin{array}{ccc|ccc} \omega + i\frac{2}{3}\gamma & -i\frac{1}{3}\gamma & -i\frac{1}{3}\gamma & -\frac{2}{3}\gamma Z D q / \sqrt{3} & \frac{1}{3}\gamma Z D q / \sqrt{3} & \frac{1}{3}\gamma Z D q / \sqrt{3} \\ -i\frac{1}{3}\gamma & \omega + i\frac{2}{3}\gamma & -i\frac{1}{3}\gamma & \frac{1}{3}\gamma Z D q / \sqrt{3} & -\frac{2}{3}\gamma Z D q / \sqrt{3} & \frac{1}{3}\gamma Z D q / \sqrt{3} \\ -i\frac{1}{3}\gamma & -i\frac{1}{3}\gamma & \omega + i\frac{2}{3}\gamma & \frac{1}{3}\gamma Z D q / \sqrt{3} & \frac{1}{3}\gamma Z D q / \sqrt{3} & -\frac{2}{3}\gamma Z D q / \sqrt{3} \\ \hline i\frac{2}{3} D q / \sqrt{3} & -i\frac{1}{3} D q / \sqrt{3} & -i\frac{1}{3} D q / \sqrt{3} & \rho \omega^2 - \frac{1}{3} (c_{11}^0 + 2c_{44}^0) q^2 & -\frac{1}{3} (c_{12}^0 + c_{44}^0) q^2 & -\frac{1}{3} (c_{12}^0 + c_{44}^0) q^2 \\ -i\frac{1}{3} D q / \sqrt{3} & i\frac{2}{3} D q / \sqrt{3} & -i\frac{1}{3} D q / \sqrt{3} & -\frac{1}{3} (c_{12}^0 + c_{44}^0) q^2 & \rho \omega^2 - \frac{1}{3} (c_{11}^0 + 2c_{44}^0) q^2 & -\frac{1}{3} (c_{12}^0 + c_{44}^0) q^2 \\ -i\frac{1}{3} D q / \sqrt{3} & -i\frac{1}{3} D q / \sqrt{3} & i\frac{2}{3} D q / \sqrt{3} & -\frac{1}{3} (c_{12}^0 + c_{44}^0) q^2 & -\frac{1}{3} (c_{12}^0 + c_{44}^0) q^2 & \rho \omega^2 - \frac{1}{3} (c_{11}^0 + 2c_{44}^0) q^2 \end{array} \right]$$

Für die Eigenvektoren und Eigenwerte von (A.5) erhält man, wobei

$\underline{e}_L \parallel [111]$, $\underline{e}_{T_1} \parallel [\bar{1}\bar{1}0]$ und $\underline{e}_{T_2} \parallel [11\bar{2}]$

$$(A.6) \quad \begin{array}{lll} (111,000)/\sqrt{3} & R_1 & \omega=0 \\ (000,111)/\sqrt{3} & LA & \omega^2 = \Omega_L^2 \quad \text{mit } \Omega_L^2(q)^2 = \frac{1}{3\rho} (c_{11}^0 + 2c_{12}^0 + 4c_{44}^0) q^2 \\ (1\bar{1}0,1\bar{1}0)/2 & (R_2, T_1 A) & \left\{ \begin{array}{l} (\omega + i\gamma) (\Omega_{T_{1/2}}^2 - \omega^2) = i\gamma (\Omega_{T_{1/2}}^2 - \Omega_{T_{1/2}}^2) \\ \text{mit } \Omega_{T_{1/2}}^2(q)^2 = \frac{1}{3\rho} (c_{11}^0 - c_{12}^0 + c_{44}^0) q^2 \text{ u. } \Omega_{T_{1/2}}^2 = \Omega_{T_{1/2}}^2 - \frac{\gamma D^2}{3\rho} q^2 \end{array} \right. \\ (\bar{1}10,1\bar{1}0)/2 & & \\ (11\bar{2},11\bar{2})/2\sqrt{3} & (R_3, T_2 A) & \\ (\bar{1}\bar{1}2,11\bar{2})/2\sqrt{3} & & \end{array}$$

B. Verschiebungs-Suszeptibilitätstensor (2.61) für $q \parallel [110]$

Wählt man $q \parallel [110]$, so vereinfacht sich der Tensor (2.61) mit $q_x = q_y = q/\sqrt{2}$ erheblich

$$(B.1) \quad \underline{\underline{\chi}}_{[110]}^{(u,u)}(q, \omega) = \frac{1}{b_{11}^2 - b_{12}^2} \cdot \begin{bmatrix} b_{11} & -b_{12} & 0 \\ -b_{12} & b_{11} & 0 \\ 0 & 0 & b_{33} \end{bmatrix},$$

wobei mit (2.59) die neuen Größen definiert sind durch

$$(B.2) \quad b_{11} \equiv \frac{1}{2} a_{11} q^2 + (c_{44}^0 q^2 - \rho \omega^2) \quad b_{12} \equiv \frac{1}{2} a_{12} q^2 \quad b_{33} \equiv \frac{b_{11}^2 - b_{12}^2}{c_{44}^0 q^2 - \rho \omega^2}.$$

Benutzt man die Renormierung (A.4) der zu $q \parallel [110]$ gehörenden akustischen Moden, so erhält man für die beiden Linearkombinationen

$$(B.3) \quad \begin{aligned} (b_{11} - b_{12}) &= \rho \left[\frac{1}{2\rho} (c_{11}^0 - c_{12}^0) q^2 - \omega^2 - \frac{i\gamma}{\omega + i\gamma} \cdot \frac{Z D^2}{2\rho} q^2 \right] = \\ &= \rho [(\Omega_{T_1}^0{}^2 - \omega^2) - i\gamma(\Omega_{T_1}^0{}^2 - \Omega_{T_1}^2)(\omega + i\gamma)^{-1}], \end{aligned}$$

sowie

$$(B.4) \quad \begin{aligned} (b_{11} + b_{12}) &= \rho \left[\frac{1}{2\rho} (c_{11}^0 + c_{12}^0 + 2c_{44}^0) q^2 - \omega^2 - \frac{i\gamma}{\omega + i\gamma} \cdot \frac{Z D^2}{6\rho} q^2 \right] = \\ &= \rho [(\Omega_L^0{}^2 - \omega^2) - i\gamma(\Omega_L^0{}^2 - \Omega_L^2)(\omega + i\gamma)^{-1}], \end{aligned}$$

und damit für die Tensorkomponenten von (B.1)

$$(B.5) \quad \begin{aligned} \chi_{xx}^{(u,u)} - \chi_{xy}^{(u,u)} &= (b_{11} - b_{12})^{-1} = \frac{1}{\rho} \frac{(\omega + i\gamma)}{(\omega + i\gamma)(\Omega_{T_1}^0{}^2 - \omega^2) - i\gamma(\Omega_{T_1}^0{}^2 - \Omega_{T_1}^2)} \\ \chi_{xx}^{(u,u)} + \chi_{xy}^{(u,u)} &= (b_{11} + b_{12})^{-1} = \frac{1}{\rho} \frac{(\omega + i\gamma)}{(\omega + i\gamma)(\Omega_L^0{}^2 - \omega^2) - i\gamma(\Omega_L^0{}^2 - \Omega_L^2)} \\ \chi_{zz}^{(u,u)} &= \frac{b_{33}}{b_{11}^2 - b_{12}^2} = \frac{1}{\rho} \frac{1}{\Omega_{T_2}^0{}^2 - \omega^2} \end{aligned}$$

Offensichtlich divergieren die Komponenten (B.5) der Verschiebungs-Suszeptibilität, sofern mit einer Frequenz der Normal-Moden $\Omega^{(u)}$, welche durch (2.30) bestimmt sind, bzw. im Fall von $\chi_{zz}^{(u,u)}$ mit $\Omega_{T_2}^0$ zusammenfällt. Man befindet sich dann gerade in einer Resonanz, der zufolge der "Response" des Systems beliebig groß wird.

C. Strukturfaktor und Verschiebungs-Korrelationsfunktion

Der Ort des Gitterbausteins κ in der l -ten Elementarzelle wird beschrieben durch die Gleichgewichtslage $\underline{R}_{l\kappa}^0 = \underline{R}_l^0 + \underline{R}_\kappa^0$ und die zeitabhängige Verschiebung $\underline{u}_{l\kappa}(t)$

$$(C.1) \quad \underline{R}_{l\kappa}(t) = \underline{R}_{l\kappa}^0 + \underline{u}_{l\kappa}(t) \quad .$$

Mit der sogenannten Struktur-Amplitude

$$(C.2) \quad \rho_{\underline{Q}}(t) = \sum_{\kappa} a_{\kappa} e^{i\underline{Q} \cdot \underline{R}_{l\kappa}(t)} \quad ,$$

wobei der i.a. komplexe atomare Streufaktor a_{κ} der unterschiedlichen Streuung der Gitterbausteine in der Elementarzelle Rechnung trägt, ist der dynamische Strukturfaktor definiert durch

$$(C.3) \quad S(\underline{Q}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \rho_{\underline{Q}}(t) \rho_{\underline{Q}}^*(0) \rangle \quad .$$

$\underline{Q}$ ist der bei der Streuung ausgetauschte Impuls, ω der Energieübertrag. Für den in (C.3) vorkommenden thermischen Mittelwert gilt nun mit (C.1) und (C.2)

$$(C.4) \quad \begin{aligned} \langle e^{i\underline{Q} \cdot \underline{u}_{l\kappa}(t)} e^{-i\underline{Q} \cdot \underline{u}_{l\kappa'}(0)} \rangle &\simeq e^{-\frac{1}{2} \{ \langle (\underline{Q} \cdot \underline{u}_{l\kappa})^2 \rangle + \langle (\underline{Q} \cdot \underline{u}_{l\kappa'})^2 \rangle \}} e^{\langle \underline{Q} \cdot \underline{u}_{l\kappa}(t) \underline{Q} \cdot \underline{u}_{l\kappa'}(0) \rangle} = \\ &\simeq e^{-\{W_{\kappa} + W_{\kappa'}\}} \cdot [1 + \sum_{ij} Q_i Q_j \langle u_{l\kappa}^{(i)}(t) u_{l\kappa'}^{(j)}(0) \rangle + \dots] \quad . \end{aligned}$$

$e^{-W_{\kappa}}$ ist der Debye-Waller-Faktor mit $2W_{\kappa} = \langle (\underline{Q} \cdot \underline{u}_{l\kappa})^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle u_{\kappa}^2 \rangle \langle Q^2 \rangle$. Zunächst werde in (C.4) der erste Term, welcher einen δ -funktionsartigen Beitrag, den sogenannten Bragg-Peak, zum Strukturfaktor beisteuert, vernachlässigt. Dann erhält man im Grenzfall langer Wellen, d.h. unter der Annahme einer langsamen Änderung der Verschiebung $\underline{u}_{l\kappa}$ in Bezug auf eine Gitterzelle, so daß $\underline{u}_{l\kappa}(t) \simeq \underline{u}(\underline{R}_l^0, t)$, anstelle von (C.3)

$$(C.5) \quad S(\underline{Q}, \omega) \simeq \sum_{\kappa, l\kappa'} e^{i\underline{Q} \cdot (\underline{R}_{l\kappa}^0 - \underline{R}_{l\kappa'}^0)} a_{\kappa} a_{\kappa'}^* e^{-i(W_{\kappa} + W_{\kappa'})} \sum_{ij} Q_i Q_j \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle u_i(\underline{R}_l^0, t) u_j(\underline{R}_{l'}^0, 0) \rangle \quad .$$

Führt man als Abkürzung den Formfaktor

$$(C.6) \quad F(\underline{q}, \underline{Q}) = \Delta(\underline{q} - \underline{Q}) \cdot \sum_{\kappa} e^{i\underline{Q} \cdot \underline{R}_{\kappa}^0} a_{\kappa} e^{-W_{\kappa}}$$

ein, wobei die Born'sche Δ -Funktion $\Delta(\underline{q} - \underline{Q})$ die Impulserhaltung bis auf einen reziproken Gittervektor $\underline{K}$ sicherstellt, und definiert als Fourier-

transformiert der Verschiebungsdichte-Korrelationsfunktion $\langle u(\underline{x}t) u(\underline{x}'0) \rangle$ die Größe

$$(C.7) \quad S_{ij}^{(u,u)}(q,\omega) = \sum_{\underline{r},\underline{r}'} e^{i\vec{q} \cdot (\underline{R}_i^0 - \underline{R}_{i'}^0)} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle u_i(\underline{R}_i^0, t) u_j(\underline{R}_{i'}^0, 0) \rangle =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle u_i(qt) u_j(-q0) \rangle \quad ,$$

so erhält man endlich für (C.5)

$$(C.8) \quad S(\underline{Q}, \omega) = \sum_{\vec{q}} |F(q, \underline{Q})|^2 \sum_{ij} Q_i Q_j S_{ij}^{(u,u)}(q, \omega) \quad .$$

$q = \underline{Q} - \underline{K}$ liegt in der 1. Brillouin-Zone.

D. Vertex-Integralgleichungen

Sofern der Elektron-Phonon-Vertex Γ_3 bekannt wäre, welcher in der Selbstenergie Σ (3.58) und der Polarisation Π (3.82) vorkommt, würden die beiden Dyson-Gleichungen (3.57) und (3.81) zusammen mit (3.58) und (3.82) einen abgeschlossenen Satz von Gleichungen bilden, der im Prinzip exakte Lösungen gestattet. Es läßt sich nun auch für Γ_3 eine Integralgleichung angeben; diese koppelt allerdings an höhere Vertizes (3.49) an und führt so zwangsläufig zu einer ganzen Hierarchie von Vertexgleichungen, die simultan gelöst werden müssen. Offensichtlich ist eine exakte Behandlung daher nicht möglich und man muß aus diesem Grunde die Hierarchie von Vertex-Gleichungen bei irgendeiner Ordnung abbrechen.

Zunächst einmal soll die Integralgleichung für Γ_3 abgeleitet werden. Man geht daher zurück auf die Definitionsgleichung (3.48) und setzt für G^{-1} die Dyson-Gleichung (3.57) ein. Unter Beachtung von (3.53), (3.54) und (3.58) erhält man dann

$$(D.1) \quad \Gamma_3(12,3) = \gamma(12,3) + i\gamma(12'',-3'') \frac{\delta}{\delta D(3)} [G(2'2') \Gamma_3(2'2,3') D(3'3'')] .$$

Die Funktional-Ableitung der Selbstenergie führt nach der Produktregel auf drei Terme der folgenden Struktur:

$$(D.2) \quad i\gamma(12'',-3'') \frac{\delta G(2'2')}{\delta D(3)} \Gamma_3(2'2,3') D(3'3'') = i\gamma(12'',-3'') D(3'3'') \Gamma_3(2'2,3') G(2''4) G(52') \Gamma_3(45,3) .$$

Die Funktional-Ableitung von Γ_3 ergibt den nächst höheren Elektron-Phonon-Vertex Γ_4 (3.49), der physikalisch die Streuung eines Elektrons an einem Phonon beschreibt

$$(D.3) \quad i\gamma(12'',-3) G(2'2') \frac{\delta \Gamma_3(2'2,3')}{\delta D(3)} D(3'3'') = i\gamma(12'',-3'') G(2'2') D(3'3'') \Gamma_4(2'2,3'3) .$$

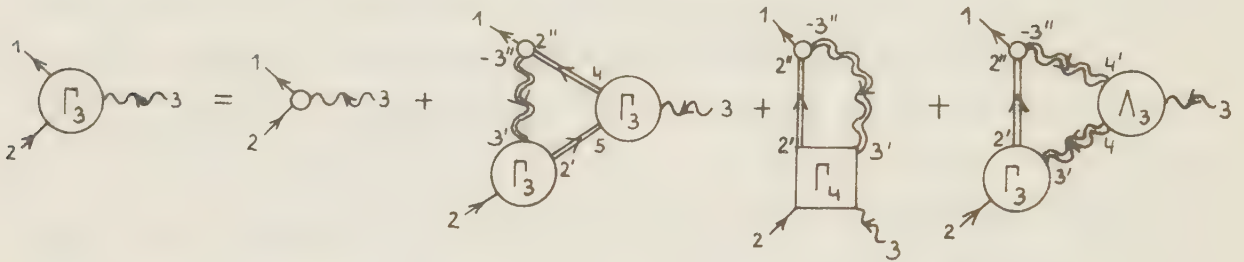
Unter Benutzung von (3.47) führt die Funktional-Ableitung des Phonon-Propagators auf den Phonon-Phonon-Vertex Λ_3 (3.48)

$$(D.4) \quad i\gamma(12'',-3) G(2'2') \Gamma_3(2'2,3') \frac{\delta D(3'3'')}{\delta D(3)} = i\gamma(12'',-3'') G(2'2') \Gamma_3(2'2,3') D(3'4) D(4'3'') \Lambda_3(44',3) .$$

Mit Λ_3 wird für das wegen (3.17) harmonische Phonon-System eine elektroneninduzierte Anharmonizität eingeführt. Aus (D.1) bis (D.4) resultiert nun die folgende inhomogene, nichtlineare Integralgleichung für Γ_3 :

$$(D.5) \quad \Gamma_3(12,3) = \gamma(12,3) + i\gamma(12'',-3'')D(3'3'')\Gamma_3(2'2,3')G(2'4')G(52')\Gamma_3(45,3) + \\ + i\gamma(12'',-3'')G(2'2')D(3'3'')\Gamma_4(2'2,3'3) + \\ + i\gamma(12'',-3'')G(2'2)\Gamma_3(2'2,3')D(4'3'')D(3'4)\Lambda_3(44',3)$$

Gleichung (D.5) läßt sich wieder in Diagramme übersetzen



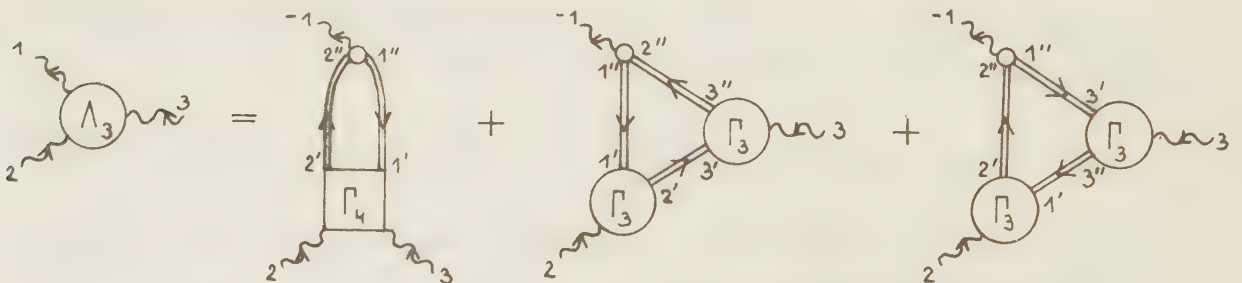
Offensichtlich koppelt die Integralgleichung (D.5) an den Phonon-Vertex Λ_3 an. Die Integralgleichung für den Phonon-Phonon-Vertex Λ_3 wird nun in analoger Weise dadurch erhalten, daß man in die Definitionsgleichung (3.48) die Phonon-Dyson-Gleichung (3.81) für D^{-1} einsetzt. Weil jedoch D_0^{-1} (3.65) selbst nicht von $D(3)$ abhängt, tritt im Gegensatz zu (D.5) kein inhomogener Term auf, denn im Hamiltonian (3.17) ist keine Anharmonizität berücksichtigt. Setzt man (3.82) ein, so führt

$$(D.6) \quad \Lambda_3(12,3) = -i\gamma(1''2'',-1)\frac{\delta}{\delta D(3)}[\Gamma_3(2'1',2)G(1'1'')G(2''2')]$$

auf eine homogene Integralgleichung

$$(D.7) \quad \Lambda_3(12,3) = -i\gamma(1''2'',-1)G(2'2')G(1'1'')\Gamma_4(2'1',23) + \\ -i\gamma(1''2'',-1)G(1'1'')\Gamma_3(2'4',2)G(2'3'')G(3'2')\Gamma_3(3'3',3) + \\ -i\gamma(1''2'',-1)G(2'2')\Gamma_3(2'1',2)G(1'3'')G(3'3'')\Gamma_3(3'3',3)$$

die sich wieder durch die folgenden Vertex-Diagramme



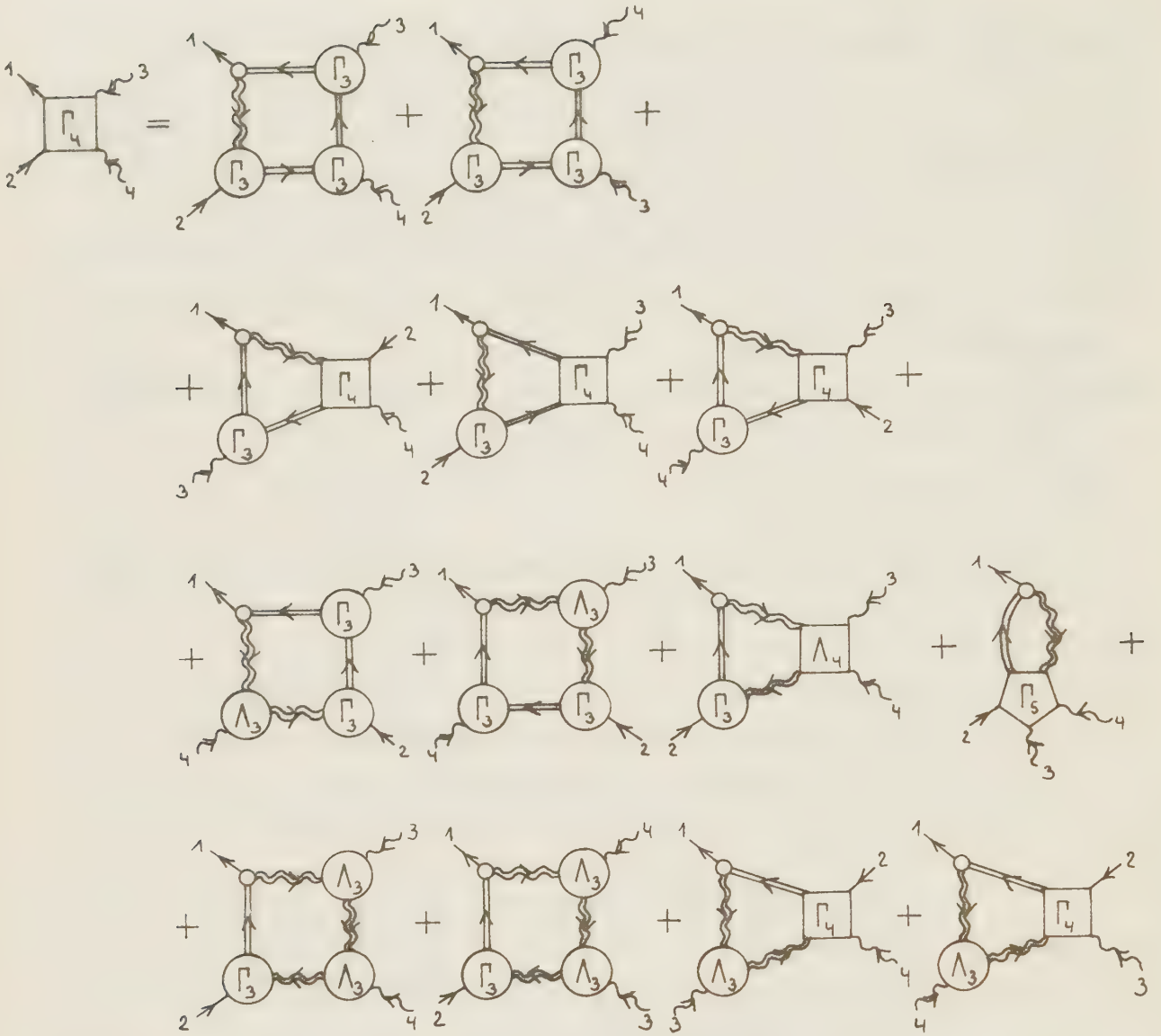
veranschaulichen läßt.

Über Λ_3 sind nun die beiden Vertexgleichungen (D.5) und (D.7) miteinander gekoppelt, zudem tritt in beiden Gleichungen der 4-Vertex Γ_4 auf. Vernachlässigt man Γ_4 , so entsprechen die "verstümmelten" Vertexgleichungen gerade der Näherung von Holstein [Hol 64], sofern man noch eine zusätzliche Linearisierung vornimmt, der zufolge alle Vertizes Γ_3 außer $\Gamma_3(\dots, 3)$ durch die nackte Kopplung γ ersetzt werden. Die derart vereinfachten Gleichungen führen auf gekoppelte Transportgleichungen für das Elektron-Phonon-System.

Um eine Abschätzung der höheren Vertizes (3.49) hinsichtlich der Ordnung der Kopplungskonstanten (3.25) vornehmen zu können, werden noch die Vertexgleichungen für Γ_4 und Λ_4 , die ihrerseits an Γ_5 koppeln, angegeben. Man erhält diese auf einfache Weise dadurch, daß man von (D.5) bzw. (D.7) die Funktional-Ableitung nach $D(4)$ vornimmt. Auf diese Weise erzeugt man aus den drei Diagrammen von (D.5) 13 Diagramme für Γ_4 :

$$\begin{aligned}
 \Gamma_4(12, 34) = & i\gamma(12'', -3'') D(3'3'') \Gamma_3(2'2, 3') G(2''6') \Gamma_3(6'6'', 4) G(6''4') G(52') \Gamma_3(4'5, 3) + \\
 & + i\gamma(12'', -3'') D(3'3'') \Gamma_3(2'2, 3') G(2''4') G(56) \Gamma_3(6'6'', 4) G(6''2') \Gamma_3(4'5, 3) + \\
 & + i\gamma(12'', -3'') D(3'3'') \Gamma_4(2'2, 3'4) G(2''4') G(52') \Gamma_3(4'5, 3) + \\
 & + i\gamma(12'', -3'') D(3'3'') \Gamma_3(2'2, 3') G(2''4') G(52') G(4'5, 34) + \\
 & + i\gamma(12'', -3'') G(2''6') \Gamma_3(6'6'', 4) G(6''2') D(3'3'') \Gamma_4(2'2, 3'3) + \\
 & + i\gamma(12'', -3'') D(3'6') \Lambda_3(6'6'', 4) D(6''3'') \Gamma_3(2'2, 3') G(2''4') G(52') \Gamma_3(4'5, 3) + \\
 (D.8) \quad & + i\gamma(12'', -3'') G(2''6') \Gamma_3(6'6'', 4) G(6''2') \Gamma_3(2'2, 3') D(4'3'') D(3'4'') \Lambda_3(4''4', 3) + \\
 & + i\gamma(12'', -3'') G(2''2') \Gamma_3(2'2, 3') D(4'3'') D(3'4'') \Lambda_4(4''4', 34) + \\
 & + i\gamma(12'', -3'') G(2''2') D(3'3'') \Gamma_5(2'2, 3'34) + \\
 & + i\gamma(12'', -3'') G(2''2') \Gamma_3(2'2, 3') D(4'6') \Lambda_3(6'6'', 4) D(6''3'') D(3'4'') \Lambda_3(4''4', 3) + \\
 & + i\gamma(12'', -3'') G(2''2') \Gamma_3(2'2, 3') D(4'3'') D(3'6') \Lambda_3(6'6'', 4) D(6''4'') \Lambda_3(4''4', 3) + \\
 & + i\gamma(12'', -3'') G(2''2') \Gamma_4(2'2, 3'4) D(4'3'') D(3'4'') \Lambda_3(4''4', 3) + \\
 & + i\gamma(12'', -3'') G(2''2') D(3'6') \Lambda_3(6'6'', 4) D(6''3'') \Gamma_4(2'2, 3'3) \quad .
 \end{aligned}$$

Gleichung (D.6) ist übersichtlicher in ihrer graphischen Form, wobei nur noch die äußeren Argumente 1, 2, 3, 4, über die nicht summiert wird, angegeben sind.



Die beiden ersten Diagramme sind von der Ordnung $O(\chi^4)$, die folgenden sieben von der Ordnung $O(\chi^6)$ und die restlichen vier Diagramme von der Ordnung $O(\chi^8)$. Offensichtlich koppelt die Integralgleichung für Γ_4 sowohl an Γ_3 als auch an Γ_5 an, da sich Λ_4 ebenfalls durch Γ_3, Γ_4 und Γ_5 ausdrücken läßt.

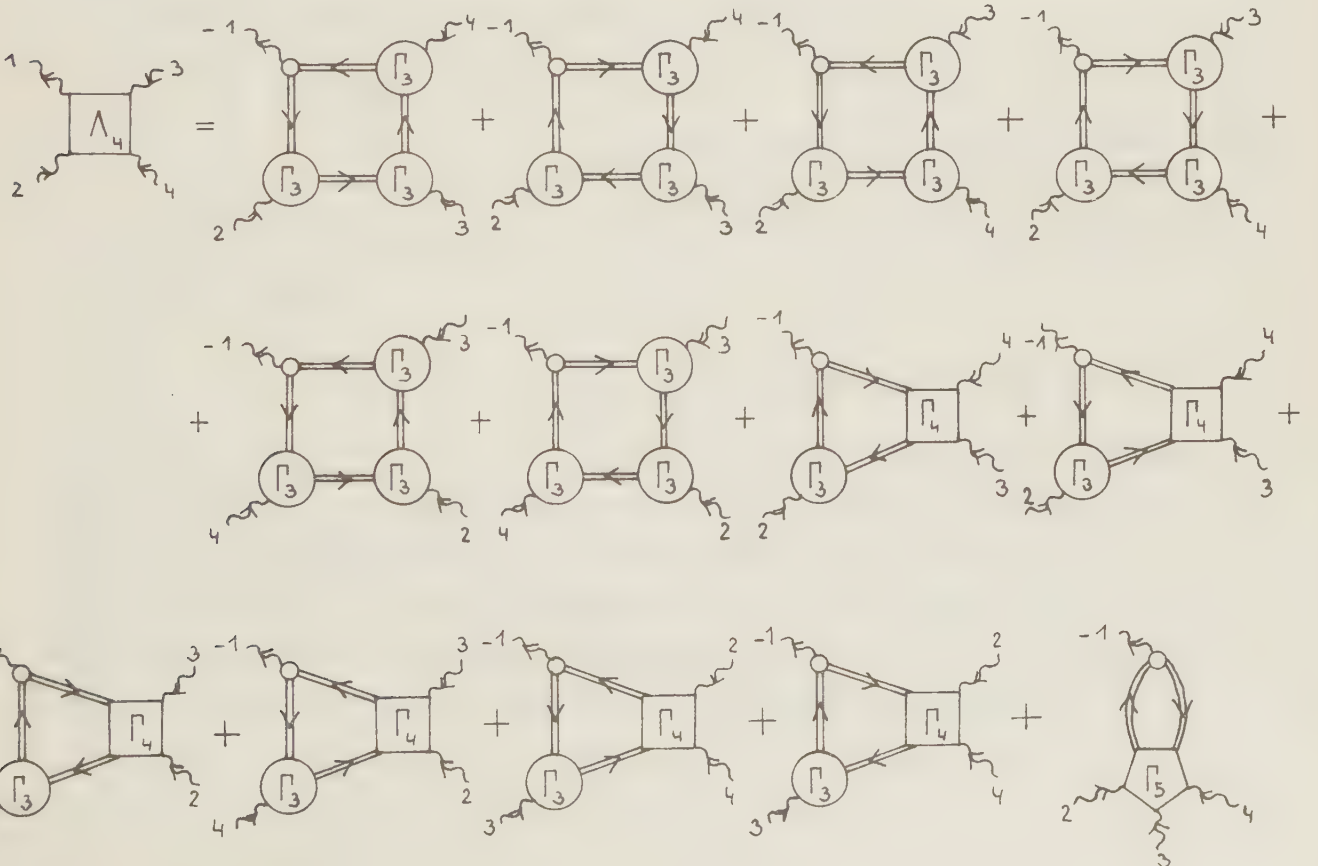
In niedrigster Näherung, d.h. bis zur Ordnung $O(\chi^4)$, erhält man aus den ersten beiden Termen von (D.8), wenn man alle Vertizes Γ_3 durch χ ersetzt, für Γ_4

$$(D.9) \quad \Gamma_4^{(0)}(12,34) = i\chi(12'',-3'')D(3'3'')\chi(2'2,3')\chi(6'6'',4)\chi(4'5,3) \cdot \\ \cdot [G(2''4')G(56')G(6''2) + G(2''6')G(6''4')G(52')] .$$

Aus (D.7) gewinnt man den Phonon-Phonon-Vertex Λ_4 , der in (D.8) vorkommt, durch Funktional-Ableitung nach $D(4)$. Es ergeben sich weitere 13 Diagramme, die aus (D.7) hervorgehen

$$\begin{aligned}
 \Lambda_4(12,34) = & -i\delta(1''2'',-1)G(2''6')\Gamma_3(6'6'',4)G(6''3'')\Gamma_3(3''3',3)G(3'2')\Gamma_3(2'1',2)G(1'1'')+ \\
 & -i\delta(1''2'',-1)G(2''2')\Gamma_3(2'1',2)G(1'3'')\Gamma_3(3''3',3)G(3'6')\Gamma_3(6'6'',4)G(6''1'')+ \\
 & -i\delta(1''2'',-1)G(2''3'')\Gamma_3(3''3',3)G(3'6')\Gamma_3(6'6'',4)G(6''2')\Gamma_3(2'1',2)G(1'1'')+ \\
 & -i\delta(1''2'',-1)G(2''2')\Gamma_3(2'1',2)G(1'6')\Gamma_3(6'6'',4)G(6''3'')\Gamma_3(3''3',3)G(3'1'')+ \\
 & -i\delta(1''2'',-1)G(2''3'')\Gamma_3(3''3',3)G(3'2')\Gamma_3(2'1',2)G(1'6')\Gamma_3(6'6'',4)G(6''1'')+ \\
 & -i\delta(1''2'',-1)G(2''6')\Gamma_3(6'6'',4)G(6''2')\Gamma_3(2'1',2)G(1'3'')\Gamma_3(3''3',3)G(3'1'')+ \\
 & -i\delta(1''2'',-1)G(2''2')\Gamma_3(2'1',2)G(1'3'')\Gamma_4(3''3',3,4)G(3'1'')+ \\
 & -i\delta(1''2'',-1)G(2''3'')\Gamma_4(3''3',3,4)G(3'2')\Gamma_3(2'1',2)G(1'1'')+ \\
 & -i\delta(1''2'',-1)G(2''6')\Gamma_3(6'6'',4)G(6''2')\Gamma_4(2'1',2,3)G(1'1'')+ \\
 & -i\delta(1''2'',-1)G(2''2')\Gamma_4(2'1',2,3)G(1'6')\Gamma_3(6'6'',4)G(6''1'')+ \\
 & -i\delta(1''2'',-1)G(2''3'')\Gamma_3(3''3',3)G(3'2')\Gamma_4(2'1',2,4)G(1'1'')+ \\
 & -i\delta(1''2'',-1)G(2''2')\Gamma_4(2'1',2,4)G(1'3'')\Gamma_3(3''3',3)G(3'1'')+ \\
 & -i\delta(1''2'',-1)G(2''2')\Gamma_5(2'1',2,3,4)G(1'1'') \quad .
 \end{aligned}
 \tag{D.10}$$

Eine Übertragung von (D.10) in Diagramme liefert:



Die ersten sechs Diagramme sind von der Ordnung $O(\gamma^4)$, die darauf folgenden sechs von der Ordnung $O(\gamma^6)$ und schließlich das letzte ist von der Ordnung $O(\gamma^8)$. Setzt man (D.7) und (D.10) in (D.8) ein, d.h. eliminiert man in der Integralgleichung für Γ_4 die Phonon-Vertizes Λ_3 und Λ_4 , so resultieren für Γ_4 insgesamt 49 Vertex-Diagramme.

E. Integralgleichung für $I_0 K_0$

Das in (3.76) vorkommende Produkt aus irreduziblem Streuvertex I_0 und Fluktuations-Propagator K_0 kann ebenfalls auf eine Integralgleichung und damit auf die elementaren Größen G , D und Γ_3 zurückgeführt werden. Man benutzt hierfür die Definitionsgleichung (3.75), wonach

$$(E.1) \quad \begin{aligned} I_0(3'3, 4'4) K_0(4'4, 22') = & - \Sigma(3'5) G^{-1}(43) K_0(54, 22') + \\ & - i\chi(3'4', -6) \frac{\delta G^{-1}(43)}{\delta J(6)} K_0(4'4, 22') + \\ & + i\chi(3'4', -6) \frac{\delta}{\delta J(6)} [G^{-1}(43) K_0(4'4, 22')] \end{aligned}$$

ist. Um $\frac{\delta G^{-1} K_0}{\delta J}$ zu eliminieren, leitet man (3.74) funktional nach $J(6)$ ab und erweitert geeignet mit G , sodaß

$$(E.2) \quad \begin{aligned} \frac{\delta}{\delta J(6)} [G^{-1}(43) K_0(4'4, 22')] = & G(4'5') \frac{\delta}{\delta J(6)} [I_0(5'3, 4'5) K_0(54, 22')] + \\ & - G(4'5') \frac{\delta G^{-1}(5'5)}{\delta J(6)} G^{-1}(43) K_0(54, 22') . \end{aligned}$$

Benutzt man ferner für Σ die Definition (3.58), so hebt sich der zweite Term von (E.2) nach Einsetzen in (E.1) weg gegen den ersten Term von (E.1), und die resultierende Integralgleichung lautet

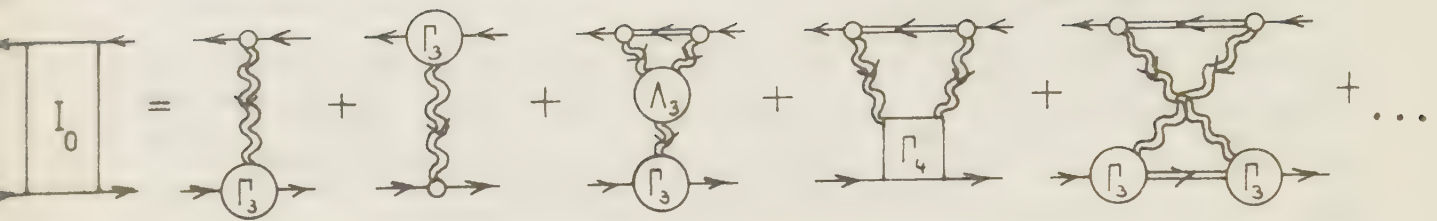
$$(E.3) \quad \begin{aligned} I_0(3'3, 4'4) K_0(4'4, 22') = & i\chi(3'4', -6) \Gamma_3(43, 6') D(6'6) K_0(4'4, 22') + \\ & + i\chi(3'4', -6) G(4'5') D(6'6) \frac{\delta}{\delta D(6')} [I_0(5'3, 4'5) K_0(54, 22')] . \end{aligned}$$

Diese Integralgleichung für $I_0 K_0$ läßt sich wieder nur iterativ lösen. Die niedrigste Näherung

$$(E.4) \quad I_0(3'3, 4'4) K_0(4'4, 22') = i\chi(3'4', -6) D(6'6) \Gamma_3(43, 6') K_0(4'4, 22')$$

bekommt man durch Vernachlässigung der Funktional-Ableitung auf der rechten Seite von (E.3). Ersetzt man zudem noch Γ_3 durch χ , so führt dies auf eine Leiter-Approximation der Bethe-Salpeter-Gleichung (3.76).

Im allgemeinen enthält der Teilchen-Loch-irreduzible Streuvertex I_0 die Summe aller Vertex-Diagramme, welche beim Durchtrennen eines Propagator-Paares GG nicht zerfallen, also z.B. die folgenden Diagramme:



Die drei letzten Vertex-Diagramme ergeben sich durch Substitution der Näherung (E.4) in den Funktional-Ableitungs-Term von (E.3). Anzumerken bleibt ferner, daß I_0 nicht das Diagramm  von (3.77) enthält. Dieses wird erst über die Dyson-Gleichung (3.85) berücksichtigt, die K_0 mit K verknüpft.

F. Elektronische Selbstenergie Σ und Phonon-Polarisation Π

Für eine explizite Berechnung der in Kapitel III abgeleiteten Größen geht man zweckmäßigerweise zu einer Darstellung über, welche die Fourier-transformierten Matsubara-Funktionen [Kad 62, Amb 63] benutzt. Wegen der quasi-periodischen Randbedingungen der imaginär-zeitigen Funktionen erhält man Fourier-Reihen, deren Koeffizienten zunächst nur auf diskreten Punkten ϵ_n bzw. ω_m der imaginären Frequenzachse definiert sind.

Im Fall verschwindender äußerer Störung (3.31) erhält man unter Ausnutzung der Translations-Invarianz für die 2-Punkt-Funktionen $G(1'1)$, (3.44), und $D(1'1)$, (3.45),

$$(F.1) \quad G_{\ell_1 \ell_2}(\mathbf{k}'_1 t'_1, \mathbf{k}_1 t_1) = \left(\frac{i}{\beta}\right)^2 \sum_{\epsilon'_1, \epsilon_1} e^{-i\epsilon'_1 t'_1} e^{i\epsilon_1 t_1} \delta_{\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}_1} \left(\frac{\beta}{i}\right) \delta_{\epsilon'_1, \epsilon_1} G_{\ell_1 \ell_2}(\mathbf{k}_1, \epsilon_1)$$

$$(F.2) \quad D_{\lambda'_1 \lambda_1}(q'_1 t'_1, q_1 t_1) = \left(\frac{i}{\beta}\right)^2 \sum_{\omega'_1, \omega_1} e^{-i\omega'_1 t'_1} e^{i\omega_1 t_1} \delta_{q'_1, q_1} \left(\frac{\beta}{i}\right) \delta_{\omega'_1, \omega_1} D_{\lambda'_1 \lambda_1}(q_1, \omega_1)$$

mit den Matsubara-Frequenzen $\epsilon_1 = (2n_1 + 1)\pi/(-i\beta)$ bzw. $\omega_1 = 2m_1\pi/(-i\beta)$ und n_1, m_1 ganzzahlig. Für alle 3-Punkt-Funktionen, insbesondere für $\Gamma_3(12,3)$, (3.48), ist

$$(F.3) \quad \Gamma_{\ell_1 \ell_2 \ell_3}(\mathbf{k}_1 t_1, \mathbf{k}_2 t_2, \mathbf{q}_3 t_3) = \left(\frac{i}{\beta}\right)^3 \sum_{\epsilon_1, \epsilon_2, \omega_3} e^{-i\epsilon_1 t_1} e^{i\epsilon_2 t_2} e^{i\omega_3 t_3} \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_3} \left(\frac{\beta}{i}\right) \delta_{\epsilon_1, \epsilon_2 + \omega_3} \cdot \Gamma_{\ell_1 \ell_2 \ell_3}(\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_3, \epsilon_2 + \omega_1; \mathbf{k}_2, \epsilon_2) \cdot$$

Als typische 4-Punkt-Funktion wird der Fluktuations-Propagator $K(1'1, 22')$, (3.46), mit diagonalen Dichte-Operatoren ($l'_1 = l_1, l'_2 = l_2$) vorgestellt:

$$(F.4) \quad K_{\ell_1 \ell_2}(\mathbf{k}'_1 t'_1, \mathbf{k}_1 t_1; \mathbf{k}_2 t_2, \mathbf{k}'_2 t'_2) = \left(\frac{i}{\beta}\right)^4 \sum_{\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon'_1, \epsilon'_2} e^{-i\epsilon'_1 t'_1} e^{i\epsilon_1 t_1} e^{-i\epsilon_2 t_2} e^{i\epsilon'_2 t'_2} \cdot \delta_{\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}_1, \mathbf{k}'_2 - \mathbf{k}_2} \left(\frac{\beta}{i}\right) \delta_{\epsilon'_1 - \epsilon_1, \epsilon'_2 - \epsilon_2} K_{\ell_1 \ell_2}(\mathbf{k}_1, \epsilon_1; \mathbf{k}_2, \epsilon_2; \mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}_1, \epsilon'_1 - \epsilon_1) \cdot$$

Da die Berechnung der Selbstenergien Σ und Π streng genommen die Kenntnis der exakten Propagatoren G und D voraussetzt, in die über die Dyson-Gleichungen (3.57) bzw. (3.81) die zu berechnenden Selbstenergien eingehen, ist man von vornherein auf Näherungen angewiesen, welche mit der Selbstkonsistenz verträglich sein müssen.

So werden die Phononen in quasi-harmonischer Näherung behandelt [Kle 68]. Unter der Annahme, daß sich die renormierten Phononen noch immer eindeutig bestimmten Phonon-Zweigen λ zuordnen lassen, ersetzt man den dia-

gonalen ($\lambda=\lambda'$) exakten Phonon-Propagator

$$(F.5) \quad D_{\lambda\lambda}(q, \omega \pm i\delta) = \frac{2\Omega_{\lambda}^0(q)}{\omega^2 - \Omega_{\lambda}^0(q)^2 - 2\Omega_{\lambda}^0(q)\Pi_{\lambda}(q, \omega \pm i\delta)}$$

durch den "freien" Phonon-Propagator D_{λ}^0 mit den renormierten Phonon-Frequenzen $\Omega_{q\lambda}$. Diese sind definiert durch die Resonanz-Bedingung

$$(F.6) \quad \omega^2 = \Omega_{q\lambda}^2 + 2\Omega_{q\lambda}\Delta_{\lambda}(q, \omega) \quad ,$$

wobei die Phonon-Polarisation Π nach Real- und Imaginärteil wie folgt zerlegt wird

$$(F.7) \quad \Pi_{\lambda}(q, \omega \pm i\delta) = \Delta_{\lambda}(q, \omega) \mp i\Gamma_{\lambda}(q, \omega) \quad .$$

Die ungestörten Frequenzen $\Omega_{\lambda}^0(q)$ sind um $\Delta_{\lambda}(q, \Omega_{\lambda}^0(q))$ verschoben; eine Dämpfung der Phononen berücksichtigt die Breite $\Gamma_{\lambda}(q, \Omega_{\lambda}^0(q))$. Bis auf den Faktor $\Omega_{\lambda}^0(q)/\Omega_{q\lambda}$ besitzt der renormierte Propagator D_{λ} damit die gleiche Form wie D_{λ}^0 . Die nicht beobachtbare Phonon-Frequenz $\Omega_{\lambda}^0(q)$ läßt sich konsequent eliminieren, wenn man auch in der Elektron-Phonon-Kopplung (3.25), die selbst proportional $\Omega_{\lambda}^0(q)^{-1/2}$ ist, $\Omega_{\lambda}^0(q)$ durch $\Omega_{q\lambda}$ substituiert. Da nämlich in allen Skelett-Diagrammen der Phonon-Propagator D_{λ} immer nur in der Kombination $\delta D_{\lambda} \delta$ vorkommt, hebt sich auf diese Weise der strittige Faktor gerade heraus. Unter der Voraussetzung, daß die Breite $\Gamma_{\lambda}(q, \Omega_{q\lambda}) \equiv \Gamma(q\lambda)$ klein gegenüber $\Omega_{q\lambda}$ ist, - andernfalls ist das Quasi-Teilchen-Konzept für die renormierten Phononen ohnehin hinfällig - , erhält man für den exakten Phononen-Propagator schließlich

$$(F.8) \quad D_{\lambda}(q, \omega \pm i\delta) = \frac{2\Omega_{q\lambda}}{(\omega \pm i\Gamma(q\lambda))^2 - \Omega_{q\lambda}^2} = \sum_{\gamma=\pm} \frac{\gamma}{(\omega \pm i\Gamma(q\lambda)) - \gamma\Omega_{q\lambda}}$$

mit $\Gamma(q\lambda) \rightarrow 0_+$.

Eine entsprechende Renormierungs-Prozedur läßt sich auch für den exakten Elektron-Propagator durchführen. Sofern Intraband-Übergänge dominieren, hat der in den Bandindizes ($l=l'$) diagonale exakte Propagator die Form

$$(F.9) \quad G_{ll}(k, \epsilon \pm i\delta) = \frac{1}{\epsilon - \tilde{\epsilon}_{kl} - \Sigma_l(k, \epsilon \pm i\delta)} \quad ,$$

die Elektron-Selbstenergie Σ besitzt Real- und Imaginärteil

$$(F.10) \quad \Sigma_{\ell}(\underline{k}, \epsilon \pm i\delta) = \Delta_{\ell}(\underline{k}, \epsilon) \mp \frac{i}{2} \Gamma_{\ell}(\underline{k}, \epsilon) \quad .$$

Die renormierten Bandenergie $E_{\underline{k}\ell}$ werden als Lösungen der Gleichung [Amb 63, Enz 68]

$$(F.11) \quad \epsilon - \tilde{\epsilon}_{\underline{k}\ell} - \Delta_{\ell}(\underline{k}, \epsilon) = 0$$

erhalten. Falls die Breite $\Gamma_{\ell}(\underline{k}, E_{\underline{k}\ell}) \equiv \Gamma_{\ell}(\underline{k})$ sehr viel kleiner als die Quasi-Teilchen-Energie $E_{\underline{k}\ell}$ ist, und nur dann ist die Beschreibung der d-Elektronen durch Quasi-Teilchen eine gute Näherung, kann (F.9) auf eine dem "freien" Elektronen-Propagator G_{ℓ}^0 entsprechende Gestalt gebracht werden. Durch Entwicklung von (F.10) nach den Quasi-Teilchen-Energien findet man für den renormierten Propagator (bei Unterdrückung der regulären Terme)

$$(F.12) \quad G_{\ell}(\underline{k}, \epsilon \pm i\delta) = \frac{z_{\underline{k}\ell}}{\epsilon - E_{\underline{k}\ell} \pm \frac{i}{2} \Gamma_{\ell}(\underline{k})} \quad ,$$

wobei durch $z_{\underline{k}\ell}^{-1} = (1 - \frac{\partial \Delta_{\ell}}{\partial \epsilon} |_{E_{\underline{k}\ell}})$ die Diskontinuität an der Fermi-Kante angegeben wird. Bis auf den Faktor $z_{\underline{k}\ell}$ mit $0 < z_{\underline{k}\ell} \leq 1$ ist (F.12) gleich dem "freien" Propagator G_{ℓ}^0 .

Die exakte Selbstenergie (3.58) geht mit Hilfe der Fourier-Transformation in den Ausdruck

$$(F.13) \quad \Sigma_{\ell\ell'}(\underline{k}, \epsilon_n) = i \sum_{\substack{q, \lambda, \lambda'}} g_{\ell'\ell_1\lambda'}(-q) \left(\frac{i}{\beta} \right) \sum_{\omega_m} G_{\ell_1\ell_1'}(\underline{k} + q, \epsilon_n + \omega_m) D_{\lambda\lambda'}(q, \omega_m) \Gamma_{\ell_1\ell\lambda}(\underline{k} + q, \epsilon_n + \omega_m; \underline{k}, \epsilon_n)$$

über. Auf Grund des Migdal-Theorems [Mig 58] darf der exakte Vertex Γ_3 hier durch die nackte Elektron-Phonon-Kopplung (3.25) ersetzt werden.

Verwendet man die renormierten Propagatoren (F.8) und (F.12) in der Diagonal-Näherung, so vereinfacht sich (F.13) zu

$$(F.14) \quad \Sigma_{\ell}(\underline{k}, \epsilon_n) = - \sum_{q, \lambda, \ell_1} |g_{\ell_1\ell\lambda}(q)|^2 \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_m} G_{\ell_1}(\underline{k} + q, \epsilon_n + \omega_m) D_{\lambda}(q, \omega_m) \quad ,$$

d.h. die Selbstenergie wird durch das Diagramm



approximiert. Die Matsubara-Summe über $\omega_m = 2m\pi/(-i\beta)$ in (F.14) wird mittels

der Poisson'schen Summenformel

$$(F.15) \quad \frac{i}{\beta} \sum_{\omega_m} F(\omega_m) = \oint_{C_0} \frac{d\omega}{2\pi} N(\omega) F(\omega)$$

ausgewertet. Der übliche Bose-Faktor $N(\omega)$, für den die Relationen gelten

$$(F.16) \quad -N(-\omega) = N(\omega) + 1 \quad N(\omega + \omega_m) = N(\omega) \quad N(\omega + \epsilon_n) = -f(\omega)$$

reproduziert gerade die Folge der einfachen Pole $\omega = \omega_m$. Die Kontur C_0 , welche zunächst die imaginäre Frequenzachse im mathematisch positiven Sinne umfährt, läßt sich deformieren in eine Kontur, welche, unter Ausparung der Pole und Verzweigungsschnitte des Integranden $F(\omega)$, selbst ins Unendliche geschoben werden kann. Die ursprüngliche Matsubara-Summe wird damit zurückgeführt auf die Residuen der Pole des Integranden $F(\omega)$. Im vorliegenden Fall erhält man für (F.14) nach analytischer Fortsetzung $\epsilon_n \rightarrow \epsilon \pm i\delta \equiv \epsilon_{\pm}$

$$(F.17) \quad \Sigma_{\ell}(\underline{k}, \epsilon_{\pm}) = \sum_{q\lambda\ell_1} |g_{\ell\ell_1\lambda}(q)|^2 Z_{\underline{k}+q, \ell_1} \left\{ \frac{N(\Omega_{q\lambda}) + 1 - f(E_{\underline{k}+q, \ell_1})}{\epsilon_{\pm} - E_{\underline{k}+q, \ell_1} - \Omega_{q\lambda}} - \frac{N(\Omega_{q\lambda}) + f(E_{\underline{k}+q, \ell_1})}{\epsilon_{\pm} - E_{\underline{k}+q, \ell_1} + \Omega_{q\lambda}} \right\},$$

woraus an der Stelle $\epsilon_{\pm} = E_{\underline{k}\lambda} \pm i\delta$ für die Dämpfung $\Gamma_{\lambda}(\underline{k})$ unmittelbar folgt

$$(F.18) \quad \Gamma_{\ell}(\underline{k}) = i \left[\Sigma_{\ell}(\underline{k}, E_{\underline{k}\lambda} + i\delta) - \Sigma_{\ell}(\underline{k}, E_{\underline{k}\lambda} - i\delta) \right] = \\ = 2\pi \sum_{\substack{q\lambda\ell_1 \\ \gamma=\pm}} |g_{\ell\ell_1\lambda}(q)|^2 Z_{\underline{k}+q, \ell_1} \left[N(\Omega_{q\lambda}) + f(\gamma E_{\underline{k}+q, \ell_1}) \right] \delta(E_{\underline{k}\lambda} - E_{\underline{k}+q, \ell_1} + \gamma \Omega_{q\lambda}).$$

Für den Übergang von (F.17) nach (F.18) wurde entscheidend die Dirac-Identität benutzt. Es sei daran erinnert, daß bei der Elektron-Phonon-Kopplung (3.25) die renormierte Frequenz $\Omega_{q\lambda}$ einzusetzen ist, da der Phonon-Propagator in der Form (F.8) benutzt wird.

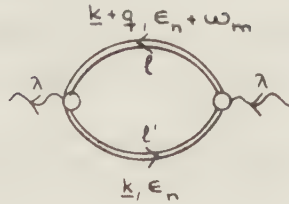
Ganz entsprechend läßt sich nun auch der exakte Polarisationsanteil (3.82) berechnen. Die Fourier-Transformation liefert für (3.82)

$$(F.19) \quad \Pi_{\lambda\lambda'}(q, \omega_m) = -i \sum_{\substack{\underline{k} \\ \ell_1\ell_1'\ell_2\ell_2'}} g_{\ell_1\ell_1'\lambda}(-q) \left(\frac{i}{\beta}\right) \sum_{\epsilon_n} G_{\ell_1'\ell_2'}(\underline{k}+q, \epsilon_n + \omega_m) G_{\ell_2\ell_1}(\underline{k}, \epsilon_n) \Gamma_{\ell_1'\ell_2\lambda'}(\underline{k}+q, \epsilon_n + \omega_m, \underline{k}, \epsilon_n).$$

Mit den schon für die Berechnung der Selbstenergie Σ benutzten Näherung reduziert sich (F.19) auf

$$(F.20) \quad \Pi_{\lambda}(q, \omega_m) = \sum_{\underline{k}\ell\ell'} |g_{\ell\ell'\lambda}(q)|^2 \frac{1}{\beta} \sum_{\epsilon_n} G_{\ell}(\underline{k}+q, \epsilon_n + \omega_m) G_{\ell'}(\underline{k}, \epsilon_n),$$

d.h. auf das Polarisations-Diagramm



Die Matsubara-Summe über $\epsilon_n = (2n+1)\pi/(-i\beta)$ wird mit Hilfe der Poisson'schen Summenformel, die für Fermi-Frequenzen ϵ_n gegenüber (F.15) abzuwandeln ist in

(F.21)

$$\frac{i}{\beta} \sum_{\epsilon_n} F(\epsilon_n) = - \oint_{C_0} \frac{de}{2\pi} f(\epsilon) F(\epsilon)$$

berechnet. $f(\epsilon)$ ist die Fermi-Funktion, für die analog zu (F.16) gilt:

(F.22)

$$-f(-\epsilon) = f(\epsilon) - 1 \quad f(\epsilon + \epsilon_n) = -N(\epsilon) \quad f(\epsilon + \omega_m) = f(\epsilon) .$$

Wegen der Diskontinuität der Selbstenergie auf der reellen Frequenzachse besitzt der Integrand von (F.20) zwei Verzweigungsschnitte $\text{Im}\epsilon=0$ und $\text{Im}(\epsilon + \omega_m)=0$, die nach entsprechender Deformation der Kontur C_0 im mathematisch negativen Sinne umlaufen werden (Fig. 18)

Sofern sich die Resonanz-Nenner des Propagator-Paares von (F.20) nicht überlappen, was einschränkend für q bedeutet, daß $q \gg \Gamma_1(k, \epsilon)/v_F$, und ferner $\Gamma_1(k) \rightarrow 0_+$ strebt, erhält man nach analytischer Fortsetzung $\omega_m \rightarrow \omega_+$ für Π_λ

(F.23)

$$\Pi_\lambda(q, \omega_+) = \sum_{k\ell\ell'} |g_{\ell\ell'\lambda}(q)|^2 z_{k\ell'} z_{k+q\ell} \frac{f(E_{k\ell'}) - f(E_{k+q\ell})}{E_{k\ell'} - E_{k+q\ell} + \omega_+} .$$

Nach (F.7) ergibt sich für die Phonon-Breite $\Gamma(q\lambda)$ schließlich

(F.24)

$$\begin{aligned} \Gamma(q\lambda) &= -\text{Im} \Pi_\lambda(q, \Omega_{q\lambda} + i\delta) = \\ &= \pi \sum_{k\ell\ell'} |g_{\ell\ell'\lambda}(q)|^2 z_{k\ell'} z_{k+q\ell} [f(E_{k\ell'}) - f(E_{k+q\ell})] \delta(E_{k\ell'} - E_{k+q\ell} + \Omega_{q\lambda}) \end{aligned}$$

Für das vorliegende Band-System der Al5-Verbindungen ist (F.23) die eindimensionale Lindhard-Funktion, welche in der Theorie von Dieterich und Schuster [Die 71, Sch 71] als stark temperatur-abhängige, effektive Zustandsdicht für das "softening" eine zentrale Rolle spielt.

Die Berechnung von (F.13) und (F.19) wird beträchtlich vereinfacht durch die Benutzung des Migdal-Theorems [Mig 58], wonach für $k, q \approx k_F$ und $\epsilon, \omega \approx \omega_D$ die Vertex-Korrekturen vernachlässigbar sind

$$(F.25) \quad \frac{\Gamma_{\text{el}}(k+q, \epsilon+\omega, k, \epsilon)}{g_{\text{el}}(q)} = 1 + O\left(\sqrt{\frac{m}{M}}\right),$$

denn das Verhältnis von Elektronen-Masse m zu Ionen-Masse M ist von der Größenordnung 10^{-4} . Von Engelsberg und Schrieffer [Eng 63] und im Zusammenhang mit eindimensionalen Bändern von Afanas'ev und Kagan [Afa 63] sowie Horovitz et al. [Hor 74] wurde darauf hingewiesen, daß dieses Theorem nicht allgemein gültig ist. Die beiden erst genannten Autoren zeigten, daß die verallgemeinerte Ward-Takahashi-Identität [War 50, Tak 57] in gewissen Fällen im Limes

$$(F.26) \quad \lim_{\omega \rightarrow 0} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\Gamma_{\text{el}}(k+q, \epsilon+\omega, k, \epsilon)}{g_{\text{el}}(q)} = \frac{\partial G_e^{-1}(k, \epsilon)}{\partial \epsilon} = 1 - \frac{\partial \Sigma_e(k, \epsilon)}{\partial \epsilon}$$

auf eine Korrektur zur nackten Kopplung (3.25) von der Ordnung $O(1)$ statt $O(\omega_D/\epsilon_F) \ll 1$ führt. Insbesondere in dem für die vorliegende Transporttheorie relevanten hydrodynamischen Limes, wo ω und qv_k von der Größenordnung $\Gamma_1(k) \ll E_{k1}$ sind, verliert das Migdal-Theorem seine Gültigkeit. Es ist plausibel, daß in diesem Fall Gleichung (F.20) eine schlechte Näherung für die Phonon-Polarisation darstellt und deswegen die Verknüpfung von Π mit K_0 gemäß (3.82) sinnvoller ist.

G. Lokaler Stoßoperator

Um der Relaxation des d-Band-Systems ins lokale Gleichgewicht Rechnung zu tragen, muß der Stoßoperator (3.109)

$$(G.1) \quad P_{\underline{k}''\underline{k}, \underline{b}\underline{c}}^0 \equiv \sum_{\substack{q', \lambda' \\ \gamma = \pm}} P_0^{(\gamma)}(\underline{k}''\underline{k}', \underline{b}\underline{c}, q', \lambda') = W_{\underline{k}''\underline{k}, \underline{b}\underline{c}}^0 f(E_{\underline{b}\underline{c}})(1 - f(E_{\underline{b}\underline{k}}))$$

abgeändert werden zu einem "lokalen", d.h. explizit von (q, ω) abhängigen Operator:

$$(G.2) \quad W_{\underline{k}''\underline{k}, \underline{b}\underline{c}}(q, \omega) = W_{\underline{k}''\underline{k}, \underline{b}\underline{c}}^0 + \delta W_{\underline{k}''\underline{k}, \underline{b}\underline{c}}(q, \omega) \quad .$$

Die explizite Kenntnis von δW ist nicht erforderlich, da sich diese lokale Korrektur durch geschickte Ausnutzung des detaillierten Gleichgewichts eliminieren läßt und statt dessen die Verteilungsfunktion abgeändert wird. Zu W^0 gehört die "globale" Gleichgewichtsverteilung $f(E_{\underline{k}\underline{l}}) = f_{\underline{k}\underline{l}}^0$; die Bedingung des detaillierten Gleichgewichts lautet diesbezüglich

$$(G.3) \quad W_{\underline{k}''\underline{k}, \underline{b}\underline{c}}^0 f_{\underline{k}''\underline{k}}^0 (1 - f_{\underline{b}\underline{c}}^0) = W_{\underline{b}\underline{c}, \underline{k}''\underline{k}}^0 f_{\underline{b}\underline{c}}^0 (1 - f_{\underline{k}''\underline{k}}^0) \quad .$$

Dagegen wird das detaillierte Gleichgewicht für den Operator W durch eine "lokale" Gleichgewichtsverteilung

$$(G.4) \quad f_{\underline{b}\underline{c}}^{eq}(q, \omega) \equiv f(E_{\underline{b}\underline{c}} - \tilde{U}_1(q, \omega) - \delta\mu(q, \omega))$$

erfüllt, für die gilt:

$$(G.5) \quad W_{\underline{k}''\underline{k}, \underline{b}\underline{c}}(q, \omega) f_{\underline{k}''\underline{k}}^{eq}(q, \omega) (1 - f_{\underline{b}\underline{c}}^{eq}(q, \omega)) = W_{\underline{b}\underline{c}, \underline{k}''\underline{k}}(q, \omega) f_{\underline{b}\underline{c}}^{eq}(q, \omega) (1 - f_{\underline{k}''\underline{k}}^{eq}(q, \omega)) \quad .$$

Das lokale Gleichgewicht wird ersichtlich nicht allein durch $(E_{\underline{k}\underline{l}} - \tilde{U}_1(q, \omega))$ bestimmt. Dies würde nur eine starre Verschiebung des Bandes l infolge des effektiven Potentials $\tilde{U}_1(q, \omega)$ bedeuten. Tatsächlich sorgt aber gerade die Interband-Streuung dafür, daß sich die Bänder untereinander im Gleichgewicht befinden, sich also ein einheitliches chemisches Potential μ einstellt. Dieser Effekt wird dadurch berücksichtigt, daß man eine lokale Änderung des chemischen Potentials $\delta\mu(q, \omega)$, welche, auf Grund der lokalen Teilchenzahl-Erhaltung

$$(G.6) \quad \sum_{\underline{k}\underline{l}} f_{\underline{k}\underline{l}}^{eq}(q, \omega) = \sum_{\underline{k}\underline{l}'} f_{\underline{k}\underline{l}'}^0 \quad ,$$

in 1. Ordnung bestimmt ist durch

$$(G.7) \quad \delta_{kl}(\omega) = - \sum_{k'l'} \left(- \frac{\partial f_{k'l'}}{\partial E_{k'l'}} \right) \tilde{U}_{l'}(\omega) / \sum_{k''l''} \left(- \frac{\partial f_{k''l''}}{\partial E_{k''l''}} \right)$$

hinzufügt. Damit erhält man für (G.4) bis zur 1. Ordnung

$$(G.8) \quad f_{kl}^{eq}(\omega) = f_{kl}^0 + \left(- \frac{\partial f_{kl}}{\partial E_{kl}} \right) \sum_{l'} \left[\delta_{ll'} - \sum_{k'} \left(- \frac{\partial f_{k'l'}}{\partial E_{k'l'}} \right) / \sum_{k''l''} \left(- \frac{\partial f_{k''l''}}{\partial E_{k''l''}} \right) \right] \tilde{U}_{l'}(\omega) .$$

Offensichtlich verschwindet im Fall eines einzigen Bandes die zu $\tilde{U}$ proportionale Korrektur in (G.8), die somit ein echter Band-Effekt ist. Indem man nun die gesuchte Verteilungsfunktion $f_{kl}(\omega)$ entsprechend (G.8) linearisiert

$$(G.9) \quad f_{kl}(\omega) = f_{kl}^0 + \left(- \frac{\partial f_{kl}}{\partial E_{kl}} \right) \Phi_{kl}^0(\omega) ,$$

und vom Stoßterm

$$(G.10) \quad I_{coll}(f_{kl}) \equiv \sum_{k''l''} \{ W_{k''l'',kl}(\omega) f_{k''l''}(\omega) (1 - f_{kl}(\omega)) - W_{kl,k''l''}(\omega) f_{kl}(\omega) (1 - f_{k''l''}(\omega)) \}$$

den Term $I_{coll}(f_{kl}^{eq})$ abzieht, welcher wegen (G.5) identisch null ist, erhält man mit (G.2), (G.3), (G.8) und (G.9) schließlich für den Stoßoperator in 1. Ordnung

$$(G.11) \quad I_{coll}(f_{kl}) = \beta \sum_{k''l''} P_{k''l'',kl}^0 [\Phi_{k''l''}^0(\omega) - \Phi_{kl}^0(\omega)] - \beta \sum_{k''l''} P_{k''l'',kl}^0 [\delta_{l'l''} - \delta_{ll'}] \tilde{U}_{l'}(\omega) .$$

Nun ist die in (G.9) definierte lineare Abweichung $\Phi_{kl}^0(\omega)$ verknüpft mit der Lösung $\phi_{kl}^0(k|\omega)$ der Transportgleichung (3.108) über die Beziehung (3.113), sodaß sich für den modifizierten Stoßoperator (G.11), der die Relaxation der Bänder in korrekter Weise berücksichtigt

$$(G.12) \quad I_{coll}(f_{kl}) = \beta \sum_{k''l''} P_{k''l'',kl}^0 [(\omega \phi_{k'l'}^0(k|\omega) - \delta_{l'l''}) - (\omega \phi_{kl}^0(k|\omega) - \delta_{ll'})] \tilde{U}_{l'}(\omega)$$

ergibt. Die einzige Abänderung, die der lokale Stoßoperator bedingt, besteht also darin, die lineare Abweichung $\Phi_{kl}^0(\omega)$ durch $(\Phi_{kl}^0(\omega) - \tilde{U}_l(\omega))$ zu ersetzen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [Abr 63] A.A.Abrikosov, L.P.Gorkov, J.E. Dzyaloshinski
"Methods of Quantum Field Theorey in Statistical Physics"
Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.Y. (1963)
- [Afa 63] A.M.Afanas'ev, Yu. Kagan Soviet Physics JETP 16, 1030 (1963)
- [Amb 63] V.Ambegaokar in "Astrophysics and the Many-Body Problem"
Brandeis Summer Institute 1962, Vol. 2, 322; Ed. K.W.Ford
W.A.Benjamin, New York (1963)
- [Ami 70] D.J.Amit in "Quantum Fluids", Batsheva Seminar 1968, 141;
Ed. N.Wiser, D.J.Amit Gordon & Breach Science Publ., New
York (1970)
- [And 65] P.W.Anderson, E.J.Blount PRL 14, 217 (1965)
- [Axe 73] J.D.Axe, G.Shirane PR B5, 1965 (1973)
- [Axe 74] J.D.Axe, S.M.Shapiro, G.Shirane in Proceedings NATO Advanced
Study Institute on "Anharmonic Lattices, Structural Transitions
and Melting", Ustaoset/Norway 1973, 23; Ed. T.Riste Noordhoff,
Leiden (1974)
- [Bar 67] S.Barišić, J.Labbé J.Phys.Chem.Sol. 28, 2477 (1967)
- [Bar 69] S.Barišić, J.Labbé, F.Cyrot-Lackmann J.Physique 30, 955 (1969)
- [Bar 71] S.Barišić Solid State Commun. 9, 1507 (1971)
- [Bar 72a] S.Barišić PR B5, 932 (1972)
- [Bar 72b] S.Barišić PR B5, 941 (1972)
- [Bar 73] S.Barišić, A.Bjeliš, K.Šaub Solid State Commun. 13, 1119 (1973)
- [Bat 64] B.W.Batterman, C.S.Barrett PRL 13, 390 (1964)
- [Bat 66] B.W.Batterman, C.S.Barrett PR 145, 296 (1966)
- [Bay 61a] G.Baym Ann. Physics (N.Y.) 14, 1 (1961)
- [Bay 61b] G.Baym, N.D.Mermin J.Math.Physics 2, 232 (1961)
- [Bay 61c] G.Baym, L.P.Kadanoff PR 124, 237 (1961)
- [Bel 66] O.Belmahi, M.Merck, E.Perreard, M.Peter, E.Walker, J.R.Schrieffer
Helv. Phys. Acta 39, 338 (1966)
- [Ber 70] S.Berko, M.Weger PRL 24, 55 (1970)
- [Bon 62] V.L.Bonch-Bruevich, S.V.Tyablikov "The Green Funktion Method
in Statistical Mechanics" North Holland Publ. Comp., Amster-
dam (1962)
- [Bra 72] W.Brauer "Einführung in die Elektronentheorie der Metalle",
Kap. 3; Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig
(1972)
- [Clo 61] A.M.Clogston, V.Jaccarino PR 121, 1357 (1961)
- [Clo 64] A.A.Clogston PR 136, A8 (1964)

- [Clo 63] D.des Cloizeaux in "Theory of Condensed Matter", Trieste Lectures 1967, 325; IAEA, Wien (1968)
- [Cod 69] G.D.Cody, R.W.Cohen, L.J.Vieland Proceedings 11th Internat. Conf. on LTP St. Andrews/Scotland 1968, 1009; Ed. J.F.Allen, D.M.Finlayson, D.m.McCall St.Andrews University, St. Andrews (1969)
- [Coh 67] R.W.Cohen, G.D.Cody, J.J.Halloran PRL 19, 840 (1967)
- [Cow 70] R.A.Cowley J.Phys.Soc.Japan Suppl. 23, S 239 (1970)
- [Die 71a] W.Dieterich, W.Klose Z.Physik 246, 323 (1971)
- [Die 71b] W.Dieterich, H.Schuster Phys.Lett. 35A, 48 (1971)
- [Die 71c] W.Dieterich Phys.Lett. 37A, 409 (1971)
- [Die 71d] W.Dieterich, P.Fulde Z.Physik 248, 154 (1971)
- [Eng 63] S.Engelsberg, J.R.Schrieffer PR 131, 993 (1963)
- [Eng 64] S.Engelsberg, B.B.Varga PR 136, A1582 (1964)
- [Enz 63] C.P.Enz in "Theory of Condensed Matter", Trieste Lectures 1967, 729; IAEA, Wien (1968)
- [Enz 72] C.P.Enz PR 86, 4695 (1972)
- [Enz 74] C.P.Enz wird veröffentlicht (1974)
- [Fed 71] J.Feder Solid State Commun. 9, 2021 (1971)
- [Fet 71] A.L.Fetter, J.D.Walecka "Quantum Theory of Many-Particle Systems" Kap. 9; McGraw Hill, New York (1971)
- [Fis 69] Ø.Fischer, M.Peter, S.Steinemann Helv.Phys.Acta 42, 459 (1969)
- [Gol 71] J.B.Goldberg, M.Weger J.Phys.C : Solid State Phys. 4, L188 (1971)
- [Gol 72] J.B.Goldberg, M.Weger J.Physique C3, 223 (1972)
- [Gut 73] H.Gutfreund, Y.Unna J.Phys.Chem.Sol. 34, 1523 (1973)
- [Hes 70] E.Hess in "6. Sommerschule für SL" der DPG in Pognitz (1970)
- [Hol 64] T.Holstein Ann.Physics (N.Y.) 29, 410 (1964)
- [Hor 72] B.Horovitz, H.Gutfreund, M.Weger Solid State Commun. 11, 1361 (1972)
- [Hor 74] B.Horovitz, M.Weger, H.Gutfreund PR 89, 1246 (1974)
- [Kad 62] L.P.Kadanoff, G.Baym "Quantum Statistical Mechanics", Kap. 5,6; W.A.Benjamin, New York (1962)
- [Kel 67] K.R.Keller, J.J.Hanak PR 154, 623 (1967)
- [Kje 73] J.K.Kjems, G.Shirane, K.A.Müller, A.J.Scheel PR B3, 1119 (1973)
- [Kle 63] R.Klein, R.K.Weher Phys.kond.Materie 3, 141 (1963)
- [Kle 70] B.M.Klein, J.L.Birman PRL 25, 1014 (1970)

- [Kle 74] R.Klein in Proceedings NATO Advanced Study Institute on "Anharmonic Lattices, Structural Transitions and Melting", Ustaoset/Norway 1973, 161; Ed. T.Riste Noordhoff, Leiden (1974)
- [Klo 71] W.Klose, H.Schuster Z.Physik 241, 348 (1971)
- [Klo 72] W.Klose, A.Müller in "Festkörperprobleme XII", 539; Ed. O.Madelung Pergamon Press, Vieweg Verlag (1972)
- [Kun 66] J.E.Kunzler, J.P.Maita, H.J.Levinstein, E.J.Ryder PR 143, 390 (1966)
- [Kwo 66] P.C.Kwok, P.B.Miller PR 151, 387 (1966)
- [Kwo 67] P.C.Kwok Solid State Physics 20, 213 (1967)
- [Lab 66a] J.Labbé, J.Friedel J.Physique 27, 153 (1966)
- [Lab 66b] J.Labbé, J.Friedel J.Physique 27, 303 (1966)
- [Lab 66c] J.Labbé PR 149, 246 (1966)
- [Lab 67a] J.Labbé PR 158, 647+655 (1967)
- [Lab 67b] J.Labbé, S.Barišič, J.Friedel PRL 19, 1039 (1967)
- [Lab 68a] J.Labbé PR 172, 451 (1968)
- [Lab 68b] J.Labbé J.Physique 29, 195 (1968)
- [Lab 70a] J.Labbé, S.Barišič, J.Friedel PRL 25, 919 (1970)
- [Lab 70b] J.Labbé, E.C.van Reuth PRL 24, 1282 (1970)
- [Lan 65] L.D.Landau, E.M.Lifshitz "Elastizitätstheorie", Kap. I; Akademie-Verlag, Berlin (1965)
- [Lan 66] L.D.Landau, E.M.Lifshitz "Statistische Physik", Kap. XIV, Akademie-Verlag, Berlin (1966)
- [Lud 70] W.Ludwig "Festkörperphysik I", Kap. 2.1; Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt/M. (1970)
- [Lur 70] D.Lurié in "Quantum Fluids", Batsheva Seminar 1968, 17; Ed. N.Wiser, D.Amit Gordon & Breach Science Publ., New York (1970)
- [Lut 69] J.M.Luttinger in "Mathematical Methods in Solid State and Superfluid Theory", Scottish Universities' Summerschool 1967, 157; Oliver & Boyd, Edinburgh (1969)
- [Mai 67] R.Mailfert, B.W.Batterman, J.J.Hanak PRL 24A, 315 (1967)
- [Mai 69] R.Mailfert, B.W.Batterman, J.J.Hanak phys.stat.sol. 32, K67 (1969)
- [Mar 59] P.C.Martin, J.Schwinger PR 115, 1342 (1959)
- [Mar 68] P.C.Martin in "Problème à N corps. Many-Body Physics" Les Houches Lectures 1967, 37; Ed. C.DeWitt, R.Balian Gordon & Breach Science Publ., New York (1968)
- [Mat 71] R.D.Mattuck, A.Theumann Adv.Physics 20, 721 (1971)
- [Mei 70a] G.Meißner PR B1, 1822 (1970)

- [Mei 70b] G.Meißner Z.Physik 235, 85 (1970)
- [Mei 71] G.Meißner Z.Physik 247, 203 (1971)
- [Mei 73] G.Meißner in "Festkörperprobleme XIII, Advances in Solid State Physics", 359; Ed. O.Madelung Pergamon Press, Vieweg Verlag (1973)
- [Mig 58] A.B.Migdal Soviet Physics JETP 7, 996 (1958)
- [Noo 73] J.Noolandi, L.J.Sham PR B8, 2468 (1973)
- [Nik 74] G.Niklasson, A.Sjölander in Proceedings NATO Advanced Study Institute on "Anharmonic Lattices, Structural Transitions and Melting", Ustaoset/Norway 1973, 1; Ed. T.Riste Noordhoff, Leiden (1974)
- [Pei 64] R.E.Peierls "Quantum Theory of Solids" Clarendon Press, Oxford (1964)
- [Per 68] J.Perel, B.W.Batterman, E.J.Blount PR 166, 616 (1968)
- [Pet 74] M.Peter Solid State Commun. 14, 271 (1974)
- [Pra 64] R.E.Prange, L.P.Kadanoff PR 134, A566 (1964)
- [Pyt 70] E.Pytte PRL 25, 1176 (1970)
- [Pyt 71] E.Pytte PR B4, 1094 (1971)
- [Reh 68] W.Rehwald PRL 27A, 287 (1968)
- [Reh 72] W.Rehwald, M.Rayl, R.W.Cohen, G.D.Cody PR B6, 363 (1972)
- [Reh 73] W.Rehwald Adv. in Physics 22, 721 (1973)
- [Ris 71] T.Riste, E.J.Samuelson, K.Otnes, J.Feder Solid State Commun. 9, 1455 (1971)
- [Sch 69] J.Schnakenberg in Springer Tracts in Modern Physics Vol 51, 74 (1969)
- [Sch 71] H.Schuster, W.Klose Phys.Lett 34A, 152 (1971)
- [Sch 72] F.Schwabl PRL 28, 500 (1972)
- [Sch 73] F.Schwabl PR B7, 2038 (1973)
- [Sch 74] F.Schwabl in Proceedings NATO Advanced Study Institute on "Anharmonic Lattices, Structural Transitions and Melting", Ustaoset/Norway 1973, 87; Ed. T.Riste Noordhoff, Leiden (1974)
- [Sha 71] L.J.Sham PRL 27, 1725 (1971)
- [Sha 72a] L.J.Sham PR B6, 3581 (1972)
- [Sha 72b] L.J.Sham PR B6, 3584 (1972)
- [Sha 72c] S.M.Shapiro, J.D.Axe, G.Shirane, T.Riste PR B6, 4332 (1972)
- [Shi 71a] G.Shirane, J.D.Axe, R.J.Birgeneau Solid State Commun. 9, 397 (1971)
- [Shi 71b] G.Shirane, J.D.Axe PRL 27, 1803 (1971)
- [Shi 71c] G.Shirane, J.D.Axe PR B4, 2957 (1971)

- [Shu 64] C.G.Shull MIT-Am.Report Res.Mater. Sci. (1964)
- [Ste 73] E.F.Steigmeier, H.Anderset, G.Harbeke Solid State Commun. 12, 1077 (1973)
- [Tak 57] Y.Takahashi Nuovo Cim. 6, 371 (1957)
- [Tes 67] L.R.Testardi, T.B.Bateman PR 154, 402 (1967)
- [Tes 73] L.R.Testardi in "Physical Acoustics" Vol X, Ed. W.P.Mason, R.N.Thurston Academic Press, New York (1973)
- [Vie 68] L.J.Vieland, A.W.Wicklun PR 166, 424 (1968)
- [Vie 71] L.J.Vieland, R.W.Cohen, W.Rehwal PRL 26, 373 (1971)
- [War 50] J.C.Ward PR 78, 182 (1950)
- [Weg 64] M.Weger Rev.Mod.Phys. 36,175 (1964)
- [Weg 70] M.Weger J.Phys.Chem.Sol. 31, 1621 (1970)
- [Weg 73] M.Weger, J.B.Goldberg in Solid State Physics 28, 1; Ed. F.Seitz, D.Thurnbull, H.Ehrenreich Academic Press, New York (1973)
- [Weh 66] R.K.Weher phys.stat.sol. 15, 725 (1966)
- [Weh 67] R.K.Weher phys.stat.sol. 22, 527 (1967)
- [Weh 71] R.K.Weher, R.Klein Physica 52, 92 (1971)
- [Weh 72] R.K.Weher, R.Klein Physica 62, 161 (1972)

D a n k s a g u n g

Herrn Prof. Dr. H. Thomas/Basel möchte ich sehr herzlich danken für die Anregung zu diesem interessanten Thema, für sein stetes Interesse sowie für viele kritische Diskussionen und wertvolle Hinweise, die für den Fortgang dieser Arbeit sehr förderlich waren.

Besonders bin ich auch den Herren Prof. Dr. H. Haug, Prof. Dr. R. Jelitto und Dr. O. Seeberg vom Institut für Theoretische Physik in Frankfurt sowie Herrn Prof. Dr. R. Klein/Konstanz für ihr anteilnehmendes Interesse und für klärende Gespräche dankbar.

Für die Gelegenheit intensiver Diskussionen während eines Aufenthalts am Institut Max v. Laue - Paul Langevin in Garching möchte ich Herrn Prof. Dr. P. Fulde sowie den Herren Dr. W. Dieterich und Dr. I. Peschel danken, denen ich für fruchtbare Anregungen und Hinweise in einem frühen Stadium dieser Arbeit sehr verpflichtet bin.

Großen Dank schulde ich auch allen meinen Kollegen, vor allem Herrn Dipl.-Phys. R. Oppermann, Dipl.-Phys. G. Schröder, Dipl.-Phys. W. Treplin und Dr. M. Heise, für zahlreiche Diskussionen.

Weiter gebührt mein Dank Frau Boffo für die Anfertigung zahlreicher Figuren und Herrn W. Brose für das perfekte Drucken der vorliegenden Arbeit. Die Computer-Zeichnungen wurden auf der Rechananlage UNIVAC1108 unter Benutzung des Plotters CALCOMP 763 erstellt, wofür ich dem Zentralen Recheninstitut der Universität Frankfurt Dank sagen möchte.

Schließlich sei der DFG für die Förderung im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 65 "Festkörperspektroskopie" gedankt.

L e b e n s l a u f

Am 14.4.1943 wurde ich, Robert Kragler, als Sohn des Reg.-Insp. Christian Kragler und seiner Ehefrau Luise, geb. Hammon, in Bayreuth geboren.

Von 1949 bis 1953 besuchte ich die Volksschule in Thurnau, Landkreis Kulmbach, anschließend, bis 1957, die Oberrealschule in Wunsiedel und so- dann die Oberrealschule Kulmbach, an der ich am 18.7.1962 die Reifeprü- fung ablegte.

Zum Wintersemester 1962/63 begann ich mit dem Studium der Physik an der Universität Erlangen-Nürnberg. Hier bestand ich 1965 die Diplom-Vorprü- fung. Von Oktober 1966 bis März 1967 war ich als Research Student am Department of Theoretical Physics der University of Liverpool in England. Meine Diplomarbeit mit dem Thema "Zur Theorie der 2-Nukleonen-Transfer- Reaktionen" fertigte ich am 1. Physikalischen Institut in Erlangen unter Anleitung von Herrn Dr. D. Fick an und legte dort am 18.7.1969 die Di- plom-Hauptprüfung für Physik erfolgreich ab.

Am 6.11.1969 heiratete ich die Dipl.-Phys. Gisa Breuing.

Seit meinem Diplom bin ich an der Universität Frankfurt beschäftigt, vor- übergehend, von November 1969 bis Februar 1970, am Zentrum für Theoreti- sche Chemie, und anschließend, ab März 1970, am Institut für Theoretische Physik. Zunächst war ich wissenschaftlicher Mitarbeiter von Herrn Prof. Dr. P. Fulde, seit Mitte 1971 von Herrn Prof. Dr. H. Thomas, unter des- sen Anleitung ich meine Dissertation anfertigte.

Meine akademischen Lehrer waren:

Allcock, Behrens, Bienlein, Brenner, Clausnitzer, Felsner, Fick, Fiebiger, Fleischmann, Finkelburg, Fischer, Forster, Fulde, Greiner, Haug, Hess, Hesse, Huby, Ischenko, Jelitto, Klein, Klose, Kümmel, Mollwo, Münster, Nöbeling, Schultz, Soda, Specht, Thomas, Volz, Waldmann, Wegener.

